

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 20 989 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 195 20 989.3
㉒ Anmeldetag: 8. 6. 95
㉔ Offenlegungstag: 12. 12. 96

㉕ Int. Cl. ⁸:
C 08 B 37/16
C 04 B 26/28
C 04 B 24/38
D 21 H 17/24
C 08 L 5/16
C 09 J 105/16
C 09 D 105/16
D 06 M 17/00
C 09 D 5/34
// A01N 25/10, C09K
15/04, D06M 15/03,
C08G 63/91, 69/48,
73/02, 8/28, 12/40,
18/83, 59/14, 77/388

㉗ Anmelder:
Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
81379 München, DE

㉘ Erfinder:
Hirsenkorn, Rolf, Dipl.-Chem. Dr., 81477 München,
DE; Reuscher, Helmut, Dipl.-Chem. Dr., 84547
Emmerting, DE; Haas, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr.,
84503 Altötting, DE

㉙ Cyclodextrinmodifizierte Polymere

㉚ Die Erfindung betrifft Polymere, welche mit reaktiven
Cyclodextrinderivaten mit mindestens einem stickstoffhalti-
gen Heterozyklus ausgerüstet sind.

DE 195 20 989 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 195 20 989 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polymere welche mit reaktiven Cyclodextrinderivaten mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus ausgerüstet sind.

Es sind bereits eine Reihe von reaktiven Cyclodextrinderivaten sowie Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt. So beschreibt die EP-A-483380 der Fa. Toppan Printing eine Methode zur Herstellung cyclodextrinhaltiger Polymere, bei der Aldehydgruppen in geschützter oder ungeschützter Form ins Cyclodextrin eingebracht werden, die dann mit den nukleophilen Hydroxylgruppen eines Polymers reagieren. Die Anbindung von Cyclodextrinen an Polymere über eine Acetalbindung, wie in der Patentanmeldung EP-A-483380 beschrieben, ist wegen der bekannten Labilität von Acetalen unter sauren Bedingungen nicht vorteilhaft.

A. Deratani und B. Pöpping (Makromol. Chem., Rapid Commun. 13, 237-41 (1992)) beschreiben die Darstellung eines Cyclodextrin-Chlorhydrins (3-Chlor-2-hydroxypropyl-Cyclodextrinderivat) durch Umsetzung von β -Cyclodextrin im wäßrigen Milieu mit Epichlorhydrin unter Lewis-sauren Bedingungen mit $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ als Katalysator. Unter basischen Bedingungen ist dieses Derivat in der Lage mit Nukleophilen wie z. B. OH^- -Ionen (Natronlauge) zu reagieren. Nachteiligerweise wurde bei der Umsetzung von Cyclodextrin mit Epichlorhydrin unter Lewis-sauren Bedingungen nur ein sehr geringer Einbau von Epichlorhydrin erreicht. Deshalb mußte mit einem sehr hohen Überschuß an Epichlorhydrin gearbeitet werden, was zwangsläufig zu einer großen Menge an äußerst toxischen bzw. krebserregenden Nebenprodukten führt, die abgetrennt und vernichtet werden müssen.

Die Modifizierung von Polymeren erfolgt üblicherweise über die Copolymerisation mit Hilfsmonomeren. Die Copolymerisation mit polymerisierbaren Cyclodextrinderivaten ist in US 5357012 oder US 5360899 beschrieben. Die Vernetzung erfolgt durch Vernetzung von Cyclodextrin mittels bifunktioneller Reagentien.

Beide Methoden haben den Nachteil, daß der Einbau des Cyclodextrins räumlich nur schwer gesteuert werden kann. So werden beträchtliche Anteile im Inneren des Polymers eingebaut, das Cyclodextrin (CD) steht dann für die weitere Nutzung (Komplexierung von Gastmolekülen) nicht mehr zur Verfügung. Bei der Oberflächenmodifizierung mit Hilfe von reaktiven Cyclodextrinen wird dieses Problem vermieden.

Die Oberflächenmodifizierung mit epoxidfunktionellen Cyclodextrinen (Glycidyl-CD) ist zwar prinzipiell möglich, allerdings sind die Edukte nur schwer zugänglich, außerdem sind Edukte wie Produkte potentielle Carcinogene.

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere an die kovalent 0,1 bis 100 Gew.-% mindestens eines reaktiven Cyclodextrinderivats mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus gebunden ist.

Vorzugsweise sind 0,3 bis 25 Gew.-% des genannten Cyclodextrinderivates an das Polymer gebunden.

Die Anknüpfung erfolgt vorzugsweise in den Außenbereichen des Polymeren.

Die kovalent mit CD ausgerüsteten Polymere haben verschiedenste vorteilhafte Eigenschaften.

Die CD's können selbst Effekte auf die Eigenschaften des Polymers ausüben, die CD's bewirken beispielsweise:

- die Verbesserung der Haftung auf Oberflächen
- die Solubilisierung des Polymeren/Oligomeren in der entsprechenden Matrix
- die Hydrophilisierung bzw. Hydrophobisierung des Polymeren
- die Verbesserung der Benetzbarkeit, Erhöhung der Verträglichkeit mit dem umgebenden Medium
- Erhöhung der Stabilität gegen Koagulation, mit CD ausgerüstete Polymere bilden stabilere Emulsionen
- Rheologieänderung
- die Verbesserung der Filmbildung
- bei Copolymerisation von Styrol/Butylacrylat mit wasserlöslichen Hilfsmonomeren werden häufig wasserlösliche Oligomere gebildet. Durch das mit CD ausgerüstete Polymer werden diese Oligomere gebunden. Aufgrund der nun niedrigeren Viskosität kann der Feststoffgehalt der Dispersion angehoben werden. Durch das Binden dieser Oligomere wird ferner deren weichmachende Wirkung beseitigt, die Mindestfilmbildungstemperatur wird dadurch angehoben
- die mit CD ausgerüsteten Polymere sind deutlich weniger wasseranfällig.

Die CD-Kavität kann in vielfältiger Weise genutzt werden, dabei wurden z. T. verschiedene neue Effekte beobachtet:

- es können Wirkstoffe in das CD eingeschlossen und kontrolliert freigesetzt werden. Das CD wirkt dann wie ein Haftvermittler. Beispiele für Wirkstoffe sind: Biozide, Insektizide, Fungizide, Herbizide, Pheromone, Duftstoffe, Geschmacksstoffe, pharmazeutische Wirkstoffe, Wirkstoffe zur Antistatikausrüstung oder Flammenschutz-ausrüstung, Stabilisatoren (UV), Farbstoffe.
- Wirkstoffe können durch den Einschluß stabilisiert (gegen Licht, Temperatur, Oxidation, Hydrolyse, Verdampfung), solubilisiert und damit (bio-)verfügbar gemacht oder kontrolliert freigesetzt werden. Der Vorteil dabei ist, daß die Wirkstoffe unmittelbar am Polymer gebunden und kompatibelisiert sind. Es muß keine Fremdsubstanz zugemischt werden, die später ausbluten kann.
- ungewünschte Substanzen können absorbiert werden
- Substanzen können selektiv absorbiert werden. Die CD-ausgerüsteten Polymere sind somit auch als Trennmateriale geeignet.
- bei mit CD ausgerüsteten Polymeren wird ein Ausblühen von nicht kovalent gebundenen Hilfsstoffen

verhindert. Die Hilfsstoffe werden homogener eingearbeitet. Beispielsweise werden Vernetzer (z. B. AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{B}(\text{OH})_3$) homogener eingearbeitet. Die Einarbeitungszeiten können verkürzt werden

— die so formulierten Wirkstoffe sind deutlich weniger toxisch als die freien Verbindungen. Beispielsweise sind Isothiazolone/Chloracetamid in Form der CD-Komplexe weniger hautreizend.

— die im Polymer enthaltenen Restmonomeren (Vinylacetat, insbesondere wasserunlösliche Monomere, welche schlecht einpolymerisieren, wie beispielsweise Vinylaurat, Versätsäurevinylester, Butylacrylat) werden komplexiert. Durch die Komplexbildung wird deren Freisetzung verzögert, so daß beispielsweise eine Dispersion gefahrlos verarbeitet werden kann. Beispielsweise werden die MAK-werte unterschritten.

— geruchsbelästigende Substanzen, wie z. B. Abbauprodukte, Nebenprodukte von Polymeren, wie z. B. Amine, Essigsäure, etc. werden komplexiert.

Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Polymere sind Polymere mit mindestens einer nukleophilen Gruppe.

Beispiele für synthetische Polymere sind Polyester, Polyamide, Polyamine, Phenoplaste, Aminoplaste, Polyurethane, Polyacrylsäuren, Polyacrylamide, Polyallylalkohole, Polyallylamine, Polyvinylacetat-Polymere, Polyvinylalkohole, Polyurethane, Polyepoxide, Phenoplaste, Aminoplaste, Silicone, Polypropylen, Polyethylen.

Diese müssen mindestens eine nukleophile Gruppe tragen. Beispiele für nukleophile Gruppen sind: —OH, —NH oder SH-Gruppen.

Die Polymere können hergestellt werden durch Polykondensation, Polyaddition, radikalische Polymerisation unter Zuhilfenahme unterschiedlicher Polymerisationstechniken:

Beispiele für die Reaktion in homogener Phase sind die Lösungsmittelpolymerisation oder die Polymerisation in Substanz.

Beispiele für die Reaktion in in heterogener Phase sind die Fällungspolymerisation, die Suspensionspolymerisation, die Emulsionspolymerisation und die Grenzflächenpolykondensation.

Erfindungsgemäß geeignet sind ferner natürliche Polymere mit mindestens einer nukleophilen Gruppe, wie beispielsweise: Polysaccharide, z. B. Stärke, Glycogene, Mannane, Pektine, Chitine und Derivate oder Proteine, z. B. Eiweiße, Kollagen, Elastin, Globuline, Fibrinogene, Wolle, Seide, Polyglutamat, Gelatine oder Polyisoprene oder Polynukleotide oder Lignin oder ligninhaltige Substanzen.

Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymeren.

Folgende Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Polymeren mit CD lassen sich unterscheiden:

A) Die Ausrüstung eines fertigen Polymeren. Das Polymere sollte im Reaktionsmedium nach Möglichkeit löslich, gut gequollen oder gut benetzt vorliegen.

Bei der Ausrüstung von fertigen Polymeren können vorzugsweise folgende Verfahren unterschieden werden

A1) Flotte-Verfahren. Die Ausrüstung des Polymeren erfolgt in der Flotte:

Das Polymer wird im Lösungsmittel suspendiert gequollen oder gelöst und mit dem reaktionsfähigen (elektrophilen) CD in Gegenwart eines Säureakzeptors umgesetzt.

A2) Tauchverfahren: Das Imprägnieren des Polymeren erfolgt in der Flotte, die Fixierung außerhalb der Flotte. Dies Verfahren geht nur bei im Reaktionsmedium unlöslichen Polymeren:

Das Polymer wird in die Flotte (bestehend aus Lösungsmittel, reaktionsfähigem CD und Säureakzeptor) bei RT oder bei erhöhter Temperatur eingetaucht, gut imprägniert anschließend aus der Flotte entfernt und bei erhöhter Temperatur fixiert und getrocknet.

B) die Ausrüstung von Polymeren erfolgt während der Polymerisation. Die Polymerisation kann durchgeführt werden:

in homogener Phase (Lösungspolymerisation oder Polymerisation in Substanz)

in heterogener Phase (Fällungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Grenzflächenpolykondensation)

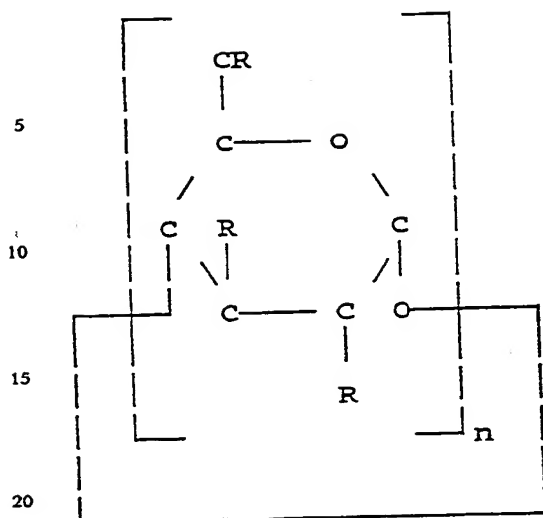
Die Polymerisation wird in diesem Fall in Gleichgewicht des reaktionsfähigen CD's und eines Säureakzeptors durchgeführt.

Als reaktive Cyclodextrinderivate mit stickstoffhaltigem Heterozyklus zur Ausrüstung des Polymeren werden vorzugsweise solche Cyclodextrinderivate eingesetzt, deren stickstoffhaltiger Heterozyklus ein bis 3 elektrophile Zentren umfaßt.

Die elektrophilen Zentren können gleich oder verschieden sein und sind Kohlenstoffatome, an denen Halogen, insbesondere F, Cl, oder ein Ammoniumsubstituent, insbesondere Trialkylammonium oder ein substituierter oder unsubstituierter Pyridinium-Substituent, kovalent gebunden ist.

Die Substituentenverteilung dieser Substituenten am Cyclodextrin ist vorzugsweise unselektiv.

Vorzugsweise genügen die erfindungsgemäß eingesetzten Cyclodextrinderivate der folgenden Formel I:



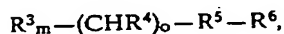
(I),

wobei R OH oder OR¹ oder R² bedeutet und

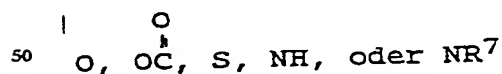
R¹ ein hydrophiler Rest ist, welcher gleich oder verschieden sein kann und
R² ein entweder direkt angeknüpfter oder ein über einen Spacer mittels einer Ether, Thioether, Ester oder
Amin-Bindung angeknüpfter stickstoffhaltiger Heterocyclus ist,
wobei der Spacer ein Alkyl bzw. Hydroxyalkylrest mit 1–12 Kohlenstoffatomen ist, der über eine Ether,
Thioether, Ester oder Amin-Bindung an die Anhydroglukose gebunden ist und
der stickstoffhaltige Heterocyclus mindestens einen Halogen- oder einen Ammonium-Substituenten umfaßt und
mindestens einmal pro Cyclodextrin vorhanden ist und
n 6, 7 oder 8 bedeutet.

Vorzugsweise ist R¹ gleich oder verschieden und bedeutet Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n- oder i-Butyl,
C₂–C₆-Hydroxyalkyl wie Hydroxethyl, Hydroxy-i-propyl, Hydroxy-n-propyl, C₃–C₆-Oligohydroxyalkyl wie
Dihydroxy-i-propyl, Dihydroxy-n-propyl, C₁–C₄-Carboxyalkyl (in Form der freien Säure oder als Alkalisalz)
wie beispielsweise Carboxymethyl, Carboxyethyl, Carboxy-i-propyl, Carboxy-n-propyl oder ein Alkalisalz der
genannten Carboxyalkylsubstituenten, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Sulfat, C₁–C₄-Sulfonsäurealkyl (in Form der
freien Säure oder als Alkalisalz), C₂–C₄-Carboxyhydroxyalkyl (in Form der freien Säure oder als Alkalisalz),
C₂–C₄-Sulfonsäurehydroxyalkyl (in Form der freien Säure oder als Alkalisalz) und Oxalyl, Malonyl, Succinyl,
Glutaryl, Adipinyl (in Form der freien Säure oder als Alkalisalz).

Vorzugsweise ist R² gleich oder verschieden und bedeutet

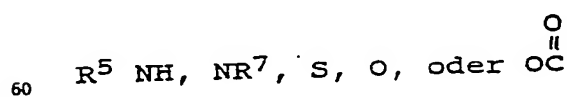


wobei
R³ gleich oder verschieden ist und

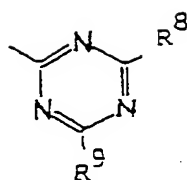


bedeutet und

R⁷ gleich oder verschieden ist und C₁–C₆-Alkyl bedeutet und
R⁴ gleich oder verschieden ist und H oder OH bedeutet und



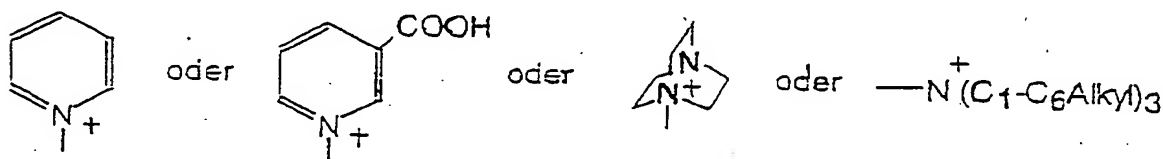
besonders bevorzugt O bedeutet, und
R⁶ für den Fall, daß R⁵ NH, NR⁷, S, oder O bedeutet entweder



ist,

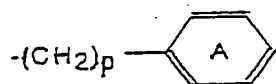
wobei R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und Halogen, bevorzugt Cl oder F, bedeuten oder R⁸ NR¹⁰R¹¹, OH, OAlkali, OR⁷, O(i-C₃H₇), OCH₂CH₂OCH₃, SO₃H bedeutet und

R⁹ Halogen, insbesondere Cl oder F, oder Ammoniumsubstituent, insbesondere Trialkylammonium oder substituierte oder unsubstituierte Pyridinium-Substituenten, wie z. B.



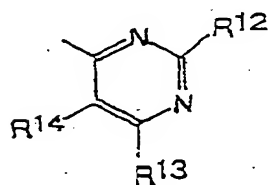
bedeutet und

R¹⁰ Wasserstoff oder aliphatischer Rest, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylrest, welcher durch OCH₃, OC₂H₅, COOH, OSO₃H, SO₃H, OCH₂CH₂SO₂CH₂CH₂OSO₃H, OCH₂CH₂SO₂CH=CH₂, OCH₂CH₂SO₂CH₂CH₂Cl, SO₂CH₂CH₂OSO₃H, SO₂CH=CH₂ substituiert sein kann, oder cycloaliphatischer Rest vorzugsweise 5- bis 6-gliedriger Cycloalkylrest oder araliphatischer Rest vorzugsweise Reste der Formel



bedeutet,

wobei p = 1-4 bedeutet und der Rest A beispielsweise durch Cl, NO₂, COOH, SO₃H, CH₃, OCH₃, SO₂CH₂CH₂OSO₃H, SO₂CH=CH₂, CH₂SO₂CH₂CH₂OSO₃H, CH₂SO₂CH=CH₂ substituiert sein kann, und R¹¹ die für R¹⁰ genannten Bedeutungen hat oder Phenylrest oder substituiertes Phenylrest vorzugsweise durch Cl, NO₂, COOH, SO₃H, CH₃, OCH₃, SO₂CH₂CH₂OSO₃H, SO₂CH=CH₂, CH₂SO₂CH₂CH₂OSO₃H, CH₂SO₂CH=CH₂ substituiertes Phenylrest bedeutet oder R⁶



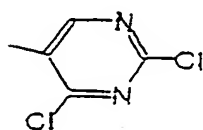
ist,

wobei

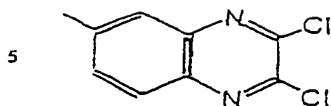
R¹², R¹³ und R¹⁴ gleich oder verschieden sind und Halogen vorzugsweise Cl oder F bedeuten, bzw. R⁶ für den Fall, daß R⁵



bedeutet



oder



bedeutet und

o eine ganze Zahl von 0 bis 12 ist und
m 0 oder 1 ist, wobei
für o = 0 auch m = 0 gilt.

Besonders bevorzugt werden folgende Cyclodextrinderivate zur Ausrüstung der textilen Materialien bzw. des Leders eingesetzt: 2,4-Dichlor-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine, 2-Chlor-4-hydroxy-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine (Natrium-Salze), 2-Fluor-4-hydroxy-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine (Natrium-Salze), 2,4,5-Trichlorpyrimidyl-Cyclodextrine, 5-Chlor-2,4-difluorpyrimidyl-Cyclodextrine, 6-(2,3-Dichlor)-chinoxalinoyl-Cyclodextrine, 5-(2,4-Dichlor)-pyrimidinoyl-Cyclodextrine, 2-Amino-4-chlor-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine, 2-Chlor-4-ethylamino-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine, 2-Chlor-4-diethylamino-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine, 2-Chlor-4-methoxy-1,3,5-triazinyl-Cyclodextrine.

Insbesondere bevorzugt wird 2-Chlor-4-Hydroxy-1,3,5-triazinyl- β -Cyclodextrin (MCT- β -CD) eingesetzt.

Vorzugsweise werden Cyclodextrinderivate mit einem DS (durchschnittlichen Substitutionsgrad pro Anhydroglucose) bis DS 3,0, besonders bevorzugt DS 0,1 bis 2,0, insbesondere bevorzugt DS 0,3 bis 1,0 zur Umsetzung mit den Polymeren eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Cyclodextrine erfolgt vorzugsweise mittels eines Verfahrens, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß natives α -, β - und/oder γ -Cyclodextrin und/oder ein geeignetes α -, β - und/oder γ -Cyclodextrinderivat in einem geeigneten Reaktionsmedium in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls eines oberflächenaktiven Mittels in schwach saurem bis stark basischen Milieu bei Temperaturen von -10 bis $+70^\circ\text{C}$ mit geeigneten stickstoffhaltigen Heterocyclen umgesetzt und ggf. anschließend im neutralen oder schwach basischem Bereich ggf. unter Zuhilfenahme eines Puffers in ansonsten bekannter Art und Weise aufgearbeitet wird.

Anschließend kann das erhaltene Cyclodextrinderivat ggf. mittels für Cyclodextrinderivate üblicher Reinigungsverfahren weiter aufgereinigt werden.

Mit dem Verfahren lassen sich Cyclodextrinderivate mit stabilen C—O, C—S oder C—N-Bindungen erhalten, wobei keine giftigen Verbindungen auftreten wie bei den bekannten Verfahren durch Umsetzung von Cyclodextrin mit Epichlorhydrin. So fallen z. B. bei der Umsetzung von Cyclodextrin mit Cyanurchlorid nur Kochsalz und toxikologisch wesentlich unbedenklichere Nebenprodukte an.

Für das Verfahren sind beliebige Cyclodextrine bzw. Cyclodextrinderivate, welche mindestens eine freie OH-Gruppe/Cyclodextrin Molekül in mindestens einer der Positionen C2, C3, und/oder C6 der Anhydroglucose besitzen geeignet. Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivat müssen keinen besonderen Ansprüchen in Bezug auf Reinheit genügen. Sie sind in handelsüblicher Qualität mit einem Wassergehalt von 0 bis 16% einsetzbar.

Beispiele für Cyclodextrinderivate, die für das Herstellungsverfahren geeignet sind, sind Cyclodextrinether bzw. Mischether, Cyclodextrinester bzw. Mischester oder gemischte Cyclodextrinether/esterderivate, insbesondere die genannten Derivate des β -Cyclodextrin.

Insbesondere geeignet sind hydrophile Cyclodextrin-Derivate mit folgenden Substituenten: (C₁—C₄)-Alkylrest, bevorzugt Methyl- oder Ethylrest, besonders bevorzugt Methylrest; (C₂—C₆)-Hydroxyalkylrest, bevorzugt Hydroxypropylrest oder Hydroxybutylrest, besonders bevorzugt Hydroxypropylrest, (C₃—C₆)-Oligohydroxyalkylrest, bevorzugt C₃—C₄, besonders bevorzugt Dihydroxypropylrest, Acetylrest, Propionylrest, Butyrylrest, bevorzugt Acetylrest, Propionylrest, besonders bevorzugt Acetylrest.

Vorzugsweise geeignet sind Derivate mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad pro Anhydroglucose (DS) von 0,3—2,0 besonders bevorzugt von 0,6—1,8.

Bevorzugt geeignet sind ferner ionische Cyclodextrin-Derivate mit folgenden Substituenten: Carboxyalkylrest in Form der freien Säure oder als Alkalisalz, Sulfonsäurealkylrest in Form der freien Säure oder als Alkalisalz, Carboxyhydroxyalkylrest in Form der freien Säure oder als Alkalisalz, Sulfonsäurehydroxyalkylrest in Form der freien Säure oder als Alkalisalz, (C₁—C₄)-Alkylrest, (C₂—C₄)-Hydroxyalkylrest und Sulfatrest.

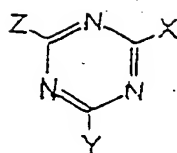
Vorzugsweise beträgt bei diesen Cyclodextrin-Derivaten der durchschnittliche Substitutionsgrad pro Anhydroglucose (DS) 0,3—2,0, besonders bevorzugt 0,4—1,5, insbesondere 0,4—0,6.

Bevorzugt geeignet sind ferner ionische Cyclodextrin-Derivate mit Oxalylrest, Malonylrest, Succinylrest, Glutarylrest und/oder Adipinylrest als Substituenten, vorzugsweise mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad pro Anhydroglucose (DS) von 0,3 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,4—1,5, insbesondere 0,4—0,8.

Die Herstellung der geeigneten Cyclodextrinderivate ist literaturbekannt.

Für den Einsatz im Verfahren sind stickstoffhaltige Heterozyklen mit mindestens zwei elektrophilen Zentren geeignet.

Beispiele für solche Heterozyklen sind 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin, 2,4, 6-Trifluor-5-chlorpyrimidin (herstellbar aus 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin durch Halogenaustausch); 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid (herstellbar nach literaturbekannten Methoden); 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid (Herstellung nach K. G. Kleb, E. Siegel, K. Sasse, Angew. Chem. 76, 423 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 408 (1964)) sowie die im folgenden dargestellten Verbindungen der Formel II



II

5

wobei X und Y gleich oder verschieden sein können und Halogen, bevorzugt F oder Cl bedeuten und Z Halogen bevorzugt F oder Cl, OH, OLi, ONa, OK, OR⁷, SR⁷, oder NR¹⁰R¹¹ bedeutet, wobei die Reste R⁷ bis R¹¹ die bereits genannten Bedeutung haben. 10

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin; 2,4,6-Trifluor-1,3,5-triazin; 2-Amino-4,6-dichlor-1,3,5-triazin; 2,4-Dichlor-6-methoxy-1,3,5-triazin; 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin, bzw. das Natrium-Salz dieser Verbindung, 2,4-Dichlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-diethylamino-1,3,5-triazin.

Die genannten Verbindungen sind käuflich erhältlich oder nach bekannten oder analogen Verfahren aus dem 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin durch Umsetzung mit den entsprechenden Nukleophilen erhältlich. 15

Vorzugsweise werden 2,4, 6-Trichlor-1,3,5-triazin; 2,4, 6-Trifluor-1,3,5-triazin; 2-Amino-4,6-dichlor-1,3,5-triazin; 2,4-Dichlor-6-methoxy-1,3,5-triazin; 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin, Natrium-Salz; 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin; 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin; 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid oder 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid 2,4-Dichlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-diethylamino-1,3,5-triazin eingesetzt. 20

Als Reaktionsmedium sind für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise DMF (Dimethylformamid), DMSO (Dimethylsulfoxid), Xylol, Dioxan, Aceton, Methanol, Ethanol, Wasser, Toluol, Methyläthylketon oder Gemische dieser Substanzen geeignet.

Bei der Umsetzung mit 2,4,6-Trihalo-1,3,5-triazinen, vorzugsweise Cyanurchlorid, sollte der Heterocyclus in feindisperser Form vorliegen, in Form von Gemischen mit organischen Lösungsmitteln oder in Wasser ggf. unter Zugabe eines oberflächenaktiven Mittels als Benetzungsmittel. 25

Besonders bevorzugt wird Wasser bzw. ein Wasser/Aceton-Gemisch im Mischungsverhältnis 10 : 1 bis 2 : 1 verwendet.

Als Säureakzeptor sind im Verfahren vorzugsweise eine oder mehrere Substanzen ausgewählt aus der Gruppe der Alkalibzw. Erdalkalihydroxide, Alkali- bzw. Erdalkalicarbonate, Alkali- bzw. Erdalkalihydrogencarbonate, Alkalihydrogenphosphate, Amine, tert. Amine, Pyridin geeignet. 30

Besonders bevorzugt wird NaOH, KOH, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Dinatriumhydrogenphosphat, Dikaliumhydrogenphosphat, Pyridin, Triethylamin oder Collidin eingesetzt.

Als oberflächenaktives Mittel sind in diesem Verfahren die bei Umsetzungen mit Cyanurchlorid üblichen Mittel geeignet. Solche Mittel sind beispielsweise Alkylsulfate und -ethersulfate als Natrium-, Ammonium-, Lithium- und Triethanolammonium-Salze (erhältlich beispielsweise bei der Fa. Henkel, Düsseldorf unter der Bezeichnung Texapon), oder Nonylphenolpolyglykoether oder Mischungen von anionaktiven und nichtionogenen Tensiden (erhältlich beispielsweise bei der Fa. Atlas Chemie, Essen unter der Bezeichnung Renex und Atlox) oder Alkylsulfonate. 40

Besonders geeignet sind Texapon K12, Renex 697 und Atlox 4853B, Natriumdodecylsulfat, Natriumoctylsulfat, 1-Dodecansulfonsäure-Natriumsalz, 1-Octansulfonsäure-Natriumsalz (letztere erhältlich beispielsweise bei der Fa. Fluka Feinchemikalien GmbH, Neu-Ulm).

Als Puffer werden im Verfahren für den pH Bereich von 6 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9, allgemein übliche Puffer eingesetzt. Solche Puffer sind beispielsweise Phosphatpuffer (z. B. Na₂HPO₄/KH₂PO₄), Carbonatpuffer (z. B. Na-Carbonat/Na-bicarbonat), Acetatpuffer (z. B. Essigsäure/ Na-Acetat), Citratpuffer (z. B. Citronensäure/Na-Citrat) oder Tris-Puffer (z. B. Trishydroxymethylaminomethan/HCl). 45

Vorzugsweise werden pro Mol Anhydroglucose des Cyclodextrins 0,1—4 mol, bevorzugt 0,2—2 mol, besonders bevorzugt 0,3—1,2 mol, stickstoffhaltiger Heterozyclus eingesetzt. Die eingesetzten Molverhältnisse werden dabei je nach angestrebtem Substitutionsgrad und Wassergehalt des verwendeten Cyclodextrins gewählt. 50

Vorzugsweise werden pro Mol stickstoffhaltiger Heterozyclus 0,5—3 mol, Säureakzeptor eingesetzt.

Für die Darstellung von Monohalotriazinyl-Cyclodextrin-Derivaten aus 2,4,6-Trihalo-1,3,5-Triazinen werden 1,5—4 mol, vorzugsweise 1,75—3,5 mol, besonders bevorzugt 1,8—3,2 mol, Säureakzeptor pro mol stickstoffhaltiger Heterozyclus eingesetzt.

Für die Darstellung von Monohalotriazinyl-Cyclodextrin-Derivaten aus Dihalo-1,3,5-Triazinen werden 0,5—2 mol, vorzugsweise 0,75—1,5 mol, besonders bevorzugt 0,8—1,3 mol, Säureakzeptor pro mol stickstoffhaltiger Heterocyclus eingesetzt. 55

Für die Darstellung von Trihalopyrimidyl-Cyclodextrin-Derivaten werden 0,5—1,5 mol, vorzugsweise 0,75—1,25 mol, besonders bevorzugt 0,8—1,2 mol, Säureakzeptor pro mol stickstoffhaltiger Heterozyclus eingesetzt. 60

Für die Darstellung von Dichlor-Chinoxalinoyl- bzw. Dichlorpyrimidinoyl-Cyclodextrin-Derivaten werden 0,5—2 mol, vorzugsweise 0,75—1,5 mol, besonders bevorzugt 0,8—1,3 mol, Säureakzeptor pro mol stickstoffhaltiger Heterocyclus eingesetzt.

Vorzugsweise werden Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat und Reaktionsmedium in einem Mengenverhältnis Cyclodextrin/Reaktionsmedium von 1 : 30 bis 1 : 1,5, vorzugsweise etwa 1 : 14 bis 1 : 2, besonders bevorzugt 1 : 12 bis 1 : 3, eingesetzt.

Zur Herstellung der geeigneten Cyclodextrinderivate werden Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat, stickstoffhaltiger Heterozyclus, Säureakzeptor, Reaktionsmedium und ggf. oberflächenaktives Mittel, in den angege-

benen Verhältnissen entweder gleichzeitig oder nacheinander zusammengegeben und gut gerührt.

Im Verfahren ist es wichtig, daß das Reaktionsmedium nicht zu sauer wird.

Das Verfahren sollte bei der Umsetzung von Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat mit Trihalotriazin zur Darstellung von Monohalotriazinyl-Cyclodextrinen bei -10°C bis 35°C , bevorzugt -5°C bis 25°C , besonders

bevorzugt -5°C bis 15°C , durchgeführt werden.
Die Umsetzung von Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat mit Trihalotriazin zur Darstellung von Dihalotriazinyl-Cyclodextrinen, sollte bei -10°C bis 25°C , bevorzugt -5°C bis 10°C , besonders bevorzugt -5°C bis 5°C , erfolgen.

Die Umsetzung von Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat mit Tetrahalopyrimidin, sollte bei 10°C bis 45°C , bevorzugt 15°C bis 35°C , besonders bevorzugt 20°C bis 35°C , erfolgen.

Die Umsetzung von Cyclodextrin bzw. Cyclodextrinderivat mit heterocyclischen Säurechloriden erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 90°C , besonders bei 30 bis 80°C , insbesondere bei 40 bis 70°C .

Das Verfahren wird vorteilhafterweise bei Normaldruck durchgeführt.

Die Reaktionszeiten liegen in der Regel zwischen $0,5$ und 6 h, häufig zwischen 2 — 4 h.

Mittels des Verfahrens erhält man vorzugsweise Mischungen von Cyclodextrinderivaten mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad (DS) für R^1 von 0 bis $2,0$ je nach dem als Ausgangsprodukt eingesetzten Cyclodextrin/Cyclodextrinderivat und einem (DS) für R^2 von $0,1$ bis $3,0$.

Die Bestimmung des durchschnittlichen Substitutionsgrades pro Anhydroglukose (DS-Wertes) für stickstoffhaltige Substituenten kann nach literaturbekannten Methoden über Elementaranalyse, wie beispielsweise in US 5,134,127 und US 3,453,257 für schwefel- bzw. stickstoffhaltige Substituenten beschrieben, erfolgen.

Eine Bestimmung der reaktiven Zentren pro Anhydroglucose kann durch Umsetzung der Cyclodextrinderivate mit Nukleophilen erfolgen, wie dies in den Beispielen mit Chlor als Abgangsgruppe als DS_{Cl} beschrieben wird.

Eine weitere Aufarbeitung der Cyclodextrinderivate kann, falls gewünscht, mit für die Cyclodextrin Reinigung allgemein bekannten Methoden erfolgen. Solche Methoden sind beispielsweise: Fällung mittels Alkohol-/Wasser-Gemischen, direkte Kristallisation, Adsorptionschromatographie oder Gelpermeationschromatographie und Dialyse.

Neben den, wie beschrieben, herstellbaren reaktiven Cyclodextrin-Derivate und den bereits genannten Polymeren werden folgenden Edukte im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

Säureakzeptoren:

ein oder mehrere Substanzen ausgewählt aus der Gruppe der Alkali- bzw. Erdalkalihydroxyde, Alkali- bzw. Erdalkalihydrogencarbonate, Alkylhydrogenphosphate, Amine, tert. Amine, Pyridin oder Gemische dieser Substanzen.

Bevorzugt geeignet sind: NaOH, KOH, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Dinatriumhydrogencarbonat, Dikaliumhydrogencarbonat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Pyridin, Triethylamin oder Collidin besonders bevorzugt geeignet sind NaOH und Natriumcarbonat.

Lösungsmittel:

Toluol, Xylol, Acetonitril, Aceton, THF, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Dioxan, Formamid, Methylformamid, Dimethylformamid N-Methylpyrrolidon, DMPU (1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidon), Acetamid, Methylacetamid, Dimethylacetamid, DMSO oder Gemische dieser Substanzen.

Besonders bevorzugt sind Wasser und Alkohole bzw. Gemische geeignet. Insbesondere bevorzugt ist Wasser geeignet. Es ist jedoch ebenso möglich in Substanz zu arbeiten.

Zusätze:

Harnstoff, Alginat

Salze:

Alkalichloride, Alkalisulfate, Ammoniumsulfat, vorzugsweise Natriumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat.

Die genannten Komponenten werden vorzugsweise in folgenden Mengenverhältnissen eingesetzt:

CD-Konzentration in der Flotte (Gewichtsprozent) $0,5$ — 70% , bevorzugt 3 — 50% besonders bevorzugt 5 — 30% .
Salzkonzentration in der Flotte (Gewichtsprozent) 0 — 30% , bevorzugt 0 bis 20% besonders bevorzugt etwa 10% .

Zusatzkonzentration 0 — 30% , besonders bevorzugt 0 — 20% .

Basenkonzentration in der Flotte (Gewichtsprozent) $0,2$ — 30% besonders bevorzugt $0,5$ — 10% .

Alkaliverstärkung in der Flotte beim Einsatz von Carbonaten als Base ($\text{NaOH}\%$) $0,1$ bis 3% , bevorzugt $0,3$ bis 1% .

Molverhältnisse:

"aktives Chlor"/Säureakzeptor = $2:1$ bis $1:10$, vorzugsweise $1:1$ bis $1:3$ aktives (elektrophil reagierendes) Chlor wird durch Umsetzung mit Diethylamin bestimmt, wie beschrieben in Beispiel 10.

Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur 0°C bis 170°C , vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C , besonders bevorzugt zwischen 40 und 98°C . Die Temperatur ist in Abhängigkeit von der Reaktionsfähigkeit der Reaktionspartner zu wählen.

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck bis leichtem Überdruck (z. B. Eigendruck bei Verwendung geschlossener Apparaturen).

Die Reaktionszeiten liegen in der Regel zwischen 5 min und 6 h, häufig zwischen $0,5$ — 4 h.

Die erfindungsgemäßen Polymere können

- a) in homogener Form z. B. als polymerer Werkstoff oder Harz
- b) in heterogener Form z. B. als Suspension oder Emulsion anfallen.

Erfindungsgemäße wäßrige Polymerdispersionen können durch Sprühtrocknung verdüst werden und in Pul-

verform eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich für alle Anwendungen, die für polymere bekannt sind. Sie eignen sich beispielsweise als polymerer Werkstoff. Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich zudem für alle Anwendungen, die für Cyclodextrine bekannt sind.

Erfindungsgemäße wäßrige Polymerdispersionen eignen sich insbesondere als Beschichtungsmittel und Klebmittel, beispielsweise für Papier, Textilien, Glasfasern, Holz und Karton.

Insbesondere geeignet sind wäßrige Polymerdispersionen mit einem Festgehalt von 30 bis 75%, welche mit Cyclodextrinderivaten der allgemeinen Formel (I) modifiziert sind, enthaltend Homo- oder Copolymerisate ethylenisch ungesättigter Monomere.

Solche wäßrigen Polymerdispersionen sind erhältlich durch Emulsionspolymerisation eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomere enthaltend reaktive Gruppen und ggf. einen Emulgator mittels Radikalinitiatoren in wäßrigem Medium, in Gegenwart von Cyclodextrinderivaten der allgemeinen Formel I.

Typische Anwendungen der wäßrigen Polymerdispersionen oder Dispersionspulver in diesen Bereichen sind die Verwendung

- als Bindemittel in der Papierherstellung,
- als Bindemittel zur Herstellung von Wirkstoffe enthaltenden, bevorzugt durch Direktverpressung hergestellten Preßkörpern
- als Klebstoffe für Holz, Papier, Textilien,
- als Bindemittel für Beschichtungen, Putze und Anstriche, insbesondere Anstrichfarben,
- in der Bauindustrie, insbesondere als Zusätze zu hydraulischen Bindemitteln wie Zement und Gips,
- insbesondere in Beton, Bauklebern, Mörteln, Spachtelmassen und Verlauffmassen.

Die erfindungsgemäßen Polymere, bzw. ein mit den erfindungsgemäßen Polymerdispersionen beschichtetes Papier, Textil, Glasfaser, Holz und Karton weist eine erhöhte Hydrophobie auf. Bei starker Ausrüstung weisen die Materialien eine höhere Steifigkeit auf.

Papier, Textilien, Glasfaser, Holz und Karton können mit Wirkstoffen ausgerüstet werden, z. B. mit Duftstoffen, UV-Stabilisatoren, Bioziden, Bakteriziden, Insektiziden, Fungiziden, Pheromonen. Bei derart ausgerüsteten Gegenständen können unangenehme Gerüche (z. B. Schweiß, Essigsäure, Buttersäure, Amine, Schwefelverbindungen oder Restmonomere toxische Substanzen) zurückgehalten werden. Dies kann vorteilhaft beispielsweise während der Verarbeitung/Applikation dieser Materialien sein.

Die erfindungsgemäßen CD-modifizierten Polymere lassen sich für alle Anwendungen, wie sie für Cyclodextrine bekannt sind, verwenden.

Beispielsweise seien genannt:

- die Solubilisierung von in Wasser nicht- oder schwerlöslichen Substanzen, z. B. von Wirkstoffen, wie Bioziden, Pharmakas, Stabilisatoren
- die Erhöhung der Bioverfügbarkeit von Wirkstoffen
- die Stabilisierung von Substanzen gegen Licht, Temperatur Oxidation, Hydrolyse oder von flüchtigen Substanzen
- die Maskierung von schlechtem Geschmack oder unangenehmen Geruch
- die kontrollierte Abgabe von Wirkstoffen wie Bioziden, Pharmaka
- die selektive Extraktion oder Komplexierung von Verbindungen (Trennungen)
- die Formulierung von Wirkstoffen, z. B. als pulverförmige Formulierung.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Zur Charakterisierung der Cyclodextrinderivate wurden folgende Methoden angewendet:

Dünnschichtchromatogramm (DC):

Laufmittel: Acetonitril/n-Butanol/konz. Ammoniak/Wasser = 5/2/1/4.

DC-Platten: Kieselgel, Fa. Merck Art. Nr. 802815.

^1H - bzw. ^{13}C -NMR

Der DS_{Cl} -Wert für die stickstoffhaltigen heterozyklischen Reste erfolgte bei den Cyclodextrinderivaten der Beispiele wie folgt:

Zu 1 g des zu untersuchenden erfindungsgemäßen Cyclodextrinderivates (bei Proben mit hohem Salzgehalt entsprechend mehr) in 4,5 ml Wasser wurden 4,5 ml Diethylamin und 4,5 ml Wasser gegeben. Die Lösung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend i. Vak. einrotiert, nochmals mit Wasser versetzt und erneut zur Trockene eingedampft. Danach wurde der Rückstand in 20 ml dest. Wasser aufgenommen, 2 d gegen dest. Wasser dialysiert (benzoylierte Cellulose: Sigma Art. Nr.: D 7884) und erneut zur Trockene eingedampft. Evtl. vorhandener Niederschlag wird abfiltriert. Er enthält kein Cyclodextrin.

Danach kann der durchschnittliche Substitutionsgrad (DS_{Cl}) pro Anhydroglukose an aktivem Chlor durch ^1H -NMR bestimmt werden (d_6 -DMSO/Trifluoressigsäure). Er ergibt sich aus folgender Formel:

$$\text{DS}_{\text{Cl}} = (1/6 \cdot \text{I1}) / ((\text{I2} - 2/3 \cdot \text{I1})/7)$$

dabei bedeuten:

I1 = Integral der Methylenprotonen des Diethylamins von 0,5 — 1,75 ppm, I2 = Gesamtintegral aller Protonen der Anhydroglukose des Cyclodextrinderivats und der Methylenprotonen des Diethylamins von 2,75 — 6 ppm.

Die Bestimmung der DS Werte für die übrigen ggf. noch in den erfindungsgemäßen Derivaten vorhandenen

Reste erfolgte wie aus dem Stand der Technik bekannt.

Zur Charakterisierung der Cyclodextrinpolymere wurden ferner folgende Methoden angewendet:

IR-Spektroskopie

Messung des Ausbleichens einer alkalischen Phenolphthaleinlösung (1N NaOH)

Messung: DC-Scan in Reflexion bei 572 nm

Dispersionen wurden in einem doppelwandigen 2-l-Reaktionsgefäß mit Ankerrührer hergestellt. Die Monomeren und Hilfsstoffe wurden mittels Feindosiergefäßen zugegeben. Die Katalysatoren z. B. (APS/Brüggolit) wurden als 4%ige bzw. 2%ige Lösungen mit der Schlauchpumpe eindosiert. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermostaten und eines Innentemperaturreglers z. B. bei 45°C konstant gehalten.

Die so hergestellten Dispersionen wurden bezüglich Festgehalt, Restmonomergehalt, Viskosität, K-Wert und Teilchengröße charakterisiert. Naßrückstand und Dispersionsstabilität beurteilt.

Zur Beurteilung der Filmeigenschaften der in den Beispielen hergestellten Dispersionen wurden die Dispersionen in eine Form gegossen und anschließend getrocknet. Es resultierte ein Film mit einer Foliendicke von ca. 1 mm. Die Festigkeit, Klebrigkeit, das Ausschwitzen, Aussehen und die Härte des Films wurden visuell beurteilt.

Beispiel 1

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin (Natrium-Salz) DS_{Cl} 0,3 durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit Cyanurchlorid

10 g Wasser und 10 g Eis wurde mit 1,2 g NaOH in einem Rundkolben vorgelegt. Innerhalb von 30 min wurden unter kräftigem Rühren bei einer Temperatur von 0 bis 5°C 5,5 g Cyanurchlorid in drei gleichen Portionen zugegeben. Bei pH 7 und einer Temperatur von 0–15°C wurde anschließend eine Lösung von 10 g β -Cyclodextrin (10% Wassergehalt), in 10 ml Wasser und 1,2 g NaOH langsam und unter kräftigem Rühren zur Suspension getropft. Nach 1,5 h unter Rühren wurde ein pH = 7 erreicht. Die noch kalte Suspension wurde mittels einer Fritte abgesaugt und der Niederschlag verworfen. Nach Gefrier Trocknung des Filtrates erhielt man 13,8 g des Chlortriazinyl- β -Cyclodextrins mit einem Aschegehalt von 25,5%. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktivem Chlor betrug $DS_{Cl} = 0,3$. Die Wasserlöslichkeit lag bei über 50% (g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein β -Cyclodextrin mehr nachweisbar.

Beispiel 2

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy- β -Cyclodextrin (Natrium-Salz) $DS_{Cl} = 0,4$

In einem 2-l-Rundkolben wurden 300 g Wasser, 0,6 g Texapon K 12 und 150 g Eis vorgelegt. Danach wurden bei 0°C 118,8 g Cyanurchlorid in einer Portion zugegeben und unter Rühren dreimal evakuiert und wieder belüftet. Danach wurden 25,95 g Natronlauge, gelöst in 270 g Wasser, innerhalb von 1 Stunde zugetropft. Die Temperatur stieg daraufhin auf 3°C an. Der pH-Wert der Lösung lag an dieser Stelle über pH = 12. Es wurde weiter gerührt bis der pH-Wert auf pH = 7–8 gesunken war. Danach gab man innerhalb von 10 min 5,19 g Natronlauge in 150 g Wasser gelöst hinzu. Der pH-Wert lag danach bei pH = 11. Anschließend wurde sofort bei 0–5°C mit der Zugabe von 108 g β -Cyclodextrin (10% Wassergehalt), gelöst in 270 g Wasser mit 25,95 g Natronlauge, begonnen. Die Zugabe dauerte 1 h. Danach lag der pH bei pH > 12. Es wurde weitergerührt bis der pH-Wert auf pH = 11 gesunken war und anschließend mit ungefähr 20 ml 0,8% Phosphorsäure auf pH = 8–8,5 eingestellt und bei 0–5°C über eine Fritte abgesaugt. Der Niederschlag wurde verworfen, das Filtrat gefriergetrocknet. Man erhielt so das gewünschte Cyclodextrinderivat mit $DS_{Cl} = 0,4$ und einem Aschegehalt von 32%.

Beispiel 3

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin (Natrium-Salz) DS_{Cl} 0,9

39,6 g Cyanurchlorid wurden unter starkem Rühren in 150 g Wasser bei 2°C vorgelegt. Anschließend wurden 8,65 g NaOH in 28 g Wasser innerhalb 15 min bei 2–3°C Innentemp. zugetropft. Nach Dosierende lag der pH-Wert der Suspension bei pH = 10–11. Danach wurden 36 g β -Cyclodextrin (10% Wassergehalt) – gelöst in 54 g Wasser mit 8,65 g NaOH – innerhalb von 40 min bei 5–7°C zugegeben. Nach Zugabe wurde noch 25 min bei 7°C gerührt, wobei der pH-Wert langsam auf pH = 9–10 fällt. Nach Filtration über eine Glasfritte wurde der pulvrige Niederschlag verworfen und das Filtrat, das einen pH = 7 hatte, gefriergetrocknet. Man erhielt so 67 g des Triazinyl- β -Cyclodextrinderivates mit 32% Aschegehalt (g/g) und einem DS_{Cl} -Wert von 0,9.

Beispiel 4

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin (Natrium-Salz) DS_{Cl} 1,5 durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit Cyanurchlorid

20 g Wasser und 20 g Eis wurden mit 3,6 g NaOH vorgelegt. Danach wurde innerhalb von 45 min bei T = 0–5°C 16,5 g Cyanurchlorid in vier Portionen zugegeben. Bei pH = 7 wurden anschließend 10 g β -Cyclodextrin

(90%) — gelöst in 30 ml Wasser mit 3,6 g NaOH — bei $T = 0-15^{\circ}\text{C}$ langsam zur Suspension getropft. Nach 2 h wurde ein $\text{pH} = 7$ erreicht. Die noch kalte Suspension wurde abgesaugt und der Niederschlag verworfen. Nach Gefriertrocknung des Filtrates erhielt man 17,54 g des Chlortriazinyl- β -Cyclodextrins mit einem Salzgehalt von 44%. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktivem Chlor betrug $\text{DS}_{\text{Cl}} = 1,5$. Die Wasserlöslichkeit lag bei über 25% (g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein β -Cyclodextrin mehr nachweisbar.

Beispiel 5

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin, (Na-Salz) $\text{DS}_{\text{Cl}} 0,5$ durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit Cyanurchlorid

In einem 63-l-Kessel mit Email-Belag wurden 10 kg Wasser auf 1°C abgekühlt und mit 8,6 kg Eis versetzt. Nach Zugabe von 10 g Natriumdodecylsulfat als Emulgator wurden 2 kg Cyanurchlorid zu der gut gerührten Lösung gegeben. Anschließend wurde eine Lösung von 0,868 kg Natriumhydroxyd in 4 kg Wasser bei einer Temperatur von $0-5^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 5 h zugetropft. Der pH-Wert sollte während dieser Zeit unterhalb von $\text{pH} = 12$ liegen. Nach der Laugenzugabe wurde die Reaktionslösung noch 0,5 h bei 5°C gerührt. Man erhielt so eine klare Lösung des Natriums-Salzes von 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazins in Wasser. Zu dieser gut gerührten Lösung tropfte man anschließend bei $5-15^{\circ}\text{C}$ innerhalb von 2 h eine Mischung von 3,08 kg β -Cyclodextrin, 0,434 kg Natriumhydroxyd und 4 kg Wasser. Während dieser Zugabe sollte der pH-Wert zwischen $\text{pH} = 10$ und $\text{pH} = 13$ liegen. Es wurde noch 1–2 h weitergerührt bis keine pH-Änderung mehr eintrat. Der pH-Wert lag anschließend bei $\text{pH} = 9,6$. Die Lösung kam dabei auf Raumtemperatur. Sie wurde anschließend über ein 0,45/0,2- μm -Filter filtriert. Nach Sprühtrocknung der Lösung (Eintrittstemperatur = 235°C , Austrittstemp. = 120°C) erhielt man so 5,4 kg des Triazinyl- β -Cyclodextrinderivats mit einem Aschegehalt von 22%. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktivem Chlor betrug $\text{DS}_{\text{Cl}} = 0,52$. Die Wasserlöslichkeit lag über 55% (g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein β -Cyclodextrin mehr nachweisbar.

Beispiel 6

Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin, (Na-Salz) $\text{DS}_{\text{Cl}} 0,5$ durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit dem Natrium-Salz von 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin

In einem 63-l-Kessel mit Email-Belag wurden 25 kg des Natriums-Salzes von 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin als 8%-Lösung in Wasser gegeben und unter Rühren auf 10°C abgekühlt. Zur gut gerührten Lösung wurde anschließend innerhalb von 2 h bei $10-15^{\circ}\text{C}$ eine (gekühlte) Lösung von 3 kg β -Cyclodextrin und 0,426 kg Natriumhydroxyd in 4 kg Wasser zugetropft. Der pH-Wert lag während des Zutropfens bei $\text{pH} = 10-13$. Nach Zugabe der β -CD-Lösung wurde die Reaktionsmischung ohne Kühlung noch 2 h weitergerührt bis keine pH-Änderung mehr eintrat. Die Lösung kam dabei auf Raumtemperatur. Die Lösung wurde anschließend über ein 0,45/0,2- μm -Filter filtriert. Nach Sprühtrocknung der Lösung (Eintrittstemperatur = 235°C , Austrittstemp. = 120°C) erhielt man so 5,5 kg des Triazinyl- β -Cyclodextrinderivats mit einem Aschegehalt von 22%. Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktivem Chlor betrug $\text{DS}_{\text{Cl}} = 0,5$. Die Wasserlöslichkeit lag über 55% (g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein β -Cyclodextrin mehr nachweisbar.

Beispiel 7

2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- γ -Cyclodextrin (Natrium-Salz) $\text{DS}_{\text{Cl}} 0,9$ durch Umsetzung von γ -Cyclodextrin mit Cyanurchlorid

20 g Wasser und 10 g Eis wurden mit 2,4 g NaOH vorgelegt. Danach wurde innerhalb von 30 min bei $T = 0-5^{\circ}\text{C}$ 11 g Cyanurchlorid in drei Portionen zugegeben und so lange bei 5°C gerührt bis ein $\text{pH} = 7$ erreicht wurde. Zur Suspension wurden 1,2 g NaOH gegeben. Anschließend gab man 10 g γ -Cyclodextrin (gelöst in 20 ml Wasser mit 1,2 g NaOH) bei $T = 0-15^{\circ}\text{C}$ langsam zur Suspension. Nach 1,5 h wurde ein $\text{pH} = 7$ erreicht. Die noch kalte Suspension wurde abgesaugt und der Niederschlag verworfen. Nach Gefriertrocknung des Filtrates erhielt man 20,9 g des Chlortriazinyl- γ -Cyclodextrins mit einem Aschegehalt von 33% (g/g). Der durchschnittliche Substitutionsgrad an aktivem Chlor betrug $\text{DS}_{\text{Cl}} = 0,9$, die Wasserlöslichkeit lag bei 25% (g/g). Im Dünnschichtchromatogramm war kein γ -Cyclodextrin mehr nachweisbar.

Beispiel 8

Chlortriazinyl- β -Hydroxypropylcyclodextrin MS(hydroxypropyl) 0,77, $\text{DS}_{\text{Cl}} 0,7$ durch Umsetzung von Hydroxypropyl- β -cyclodextrin mit Cyanurchlorid

20 g Wasser und 10 g Eis wurden mit 2,4 g NaOH vorgelegt. Danach wurde innerhalb von 30 min. bei $T = 0-5^{\circ}\text{C}$ 11 g Cyanurchlorid in vier Portionen zugegeben. Bei $\text{pH} = 7$ wurden anschließend 10 g HP- β -Cyclodextrin MS 0,77 gelöst in 20 ml Wasser mit 2,4 g NaOH — bei $T = 0-15^{\circ}\text{C}$ langsam zur Suspension getropft. Nach 1,5 h wurde ein $\text{pH} = 7$ erreicht. Die noch kalte Suspension wurde abgesaugt und der Niederschlag verworfen. Nach Filtration und Gefriertrocknung des Filtrates wurden 21,4 g des Chlortriazinyl- β -hydroxypropyl-cyclodextrinderivates erhalten. Die Löslichkeit in Wasser betrug 25% (g/g), der Aschegehalt bei 33% (g/g). Der durchschnittliche Gehalt an aktivem Chlor pro Anhydroglukoseeinheit betrug $\text{DS}_{\text{Cl}} = 0,7$.

Beispiel 9

Herstellung von Dichlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 1,0 durch Umsetzung von p-Cyclodextrin mit Cyanurchlorid

9,1 g β -Cyclodextrin und 2 g NaOH wurden in 26 g Wasser vorgelegt. Innerhalb von 30 min wurden 7,36 g Cyanurchlorid bei 2°C in 3 Portionen zugegeben und gerührt. Nach 2 h lag der pH-Wert bei pH = 7,2. Durch Zugabe von 4 g Na_2HPO_4 und 6 g KH_2PO_4 in 50 g Wasser wurde der pH-Wert stabilisiert. Die Lösung wurde kalt filtriert und anschließend gefriergetrocknet. Man erhielt 19,6 g des Dichlortriazinyl-Cyclodextrinderivats mit 39% Aschegehalt. Der DS_{Cl} an aktivem Chlor betrug 1,0.

Beispiel 10

Umsetzung von 3-N-Ethylamino-2-hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,17) mit Cyanurchlorid (Anknüpfung des Cyclodextrins an den Heterocyclus über einen Spacer)

3-N-Ethylamino-2-hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,17) wurde nach der Methode von A. Deratani und B. Pöpping (Makromol. Chem., Rap. Commun. 13, 237-41 (1992)) durch Umsetzung von 3-Chlor-2-hydroxypropyl- β -Cyclodextrin mit Ethylamin hergestellt.

1,1 g Cyanurchlorid wurden in 5 g Wasser, 5 g Eis und 0,24 g NaOH bei einer Temperatur von 0 bis 5°C vorgelegt. Die Suspension wurde solange gerührt bis ein pH-Wert von pH = 7 erreicht wurde. Danach gab man 1 g des basischen β -Cyclodextrinderivates (3-N-Ethylamino-2-hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,17)) in 5 g Wasser gelöst tropfenweise hinzu. Es wurde 5 Stunden bei $T < 5^\circ C$ gerührt. Durch Zugabe von 4 ml 10% $NaHCO_3$ -Lösung (g/g) wurde pH 6,9 eingestellt und die Suspension filtriert. Gefriertrocknung lieferte 1,6 g des gewünschten Cyclodextrinderivates mit einem Salzgehalt von 42% (g/g). Der durchschnittliche Gehalt an aktivem Chlor pro Anhydroglukose betrug $DS_{Cl} = 0,1$.

Beispiel 11

Umsetzung von Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,9) mit 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin

12 g Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (MS 0,9) wurden in 30 g Wasser gelöst. Anschließend wurde unter kräftigem Rühren bei 30–35°C und einem pH-Wert von pH = 6–6,5 innerhalb von 1 h 8,72 g 2,4,5,6-Tetrachlorpyrimidin, gelöst in 30 ml Aceton, hinzugegeben. Der pH-Wert wurde mit einer wässrigen Natronlauge konstant gehalten. Nach Zugabe des Pyrimidins wurde 1 h weitergerührt, das Aceton abgedampft, filtriert und das Filtrat gefriergetrocknet. Man erhielt 9 g der erfindungsgemäßen Reaktivkomponente mit einem Salzgehalt von 31% und einem aktiven Chlorgehalt von $DS_{Cl} = 0,5$.

Beispiel 12

Herstellung von basischen Cyclodextrinderivaten durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (Beispiel 2) mit Diethylamin

1,6 g des Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin $DS_{Cl} = 0,4$ (Beispiel 2) wurden in 10 ml Wasser gelöst und mit 5 ml Diethylamin versetzt. 20 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend i. Vak. einrotiert, nochmals mit Wasser versetzt und erneut zur Trockene eingedampft. Danach wurde der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen und 2 d gegen dest. Wasser dialysiert. Der sich gebildete Niederschlag wurde abfiltriert (Er enthält laut ^{13}C -NMR kein Cyclodextrin). Die Lösung wurde danach zur Trockene eingedampft. Es wurden so 1,6 g des basischen Cyclodextrinderivates erhalten.

Beispiel 13

Herstellung von basischen Cyclodextrinderivaten durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 mit Ethylamin

Die Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (Beispiel 2) mit Ethylamin erfolgte wie in Beispiel 10 beschrieben. Aus 1 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 wurden 0,8 g des Aminderivats erhalten.

Beispiel 14

Herstellung von Dihydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin

15 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (Beispiel 2) wurden in 1 l Wasser auf 70°C erhitzt. Der pH Wert sank dabei auf pH = 3,9. Innerhalb von 1 h wurde die Lösung mit 3,3 g NaOH — in 22 ml Wasser gelöst — versetzt und zwei weitere Stunden auf 70°C gehalten. Danach wurde mit 2 n HCl auf pH = 7 gestellt. Anschließend erfolgte eine Aufkonzentrierung der Lösung auf 80 ml am Rotationsverdampfer.

Diese Lösung wurde anschließend über einen Zeitraum von 60 min. in 720 ml Methanol getropft. Der

Niederschlag wurde mit 90% Methanol gewaschen. Man erhielt 7,5 g Dihydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin mit einem Natriumchloridgehalt von 5,8%.

Beispiel 15

Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 mit Triethylamin zur Herstellung von geladenen Cyclodextrinderivaten

15 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 hergestellt gemäß Beispiel 2 wurden in 60 ml Wasser gelöst und mit 30 ml Triethylamin versetzt. Bei 60°C wurde die klare Lösung 24 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde im Vakuum einrotiert, der Rückstand in dest. Wasser aufgenommen und gegen dest. Wasser 2 d dialysiert. Nach Gefriertrocknung erhielt man so 19 g des geladenen Cyclodextrinderivates. Der durchschnittliche Substitutionsgrad von Triethylamin pro Anhydroglukose betrug 0,3. Dieses Derivat ist ebenfalls als Reaktivkomponente einsetzbar mit Triethylamin als Abgangsgruppe.

Beispiel 16

Herstellung eines wasserunlöslichen Cyclodextrinoligomers durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin mit sich selbst

7,5 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin hergestellt gemäß Beispiel 2 wurden mit 2,5 g Natriumcarbonat versetzt, in einer Reibschale gut durchmischt und über Nacht bei 80°C gelagert. Es entstand ein unlösliches Cyclodextrin-Polymer, das im Mörser pulverisiert, in 1 l Wasser ausgiebig gerührt und über eine Fritte abgesaugt wurde. Man erhielt so 4,5 g des unlöslichen Cyclodextrin-Polymers.

Beispiel 17

Herstellung eines mit Cyclodextrin modifizierten Polyallylamins durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin mit Polyallylamin

In 25 g Wasser wurden 5 g Polyallylamin (PAA, käuflich erhältlich beispielsweise bei Aldrich, Steinheim, unter der Bestellnummer 28,321-5) gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde mit NaOH auf pH = 7 eingestellt. Die Lösung wurde mit 0,1 g Na_2CO_3 versetzt und auf 40°C erhitzt. Danach erfolgte die Zugabe von 1,7 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2. Die erhaltene Lösung wurde in 45 min auf 98°C erhitzt und mit weiteren 0,3 g Na_2CO_3 versetzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der pH-Wert lag danach bei pH 6,6. Als Vergleich diente eine Blindprobe mit β -Cyclodextrin anstelle des Triazinylderivates. Hier lag der pH-Wert am Ende der Reaktion bei pH = 9,7. Zur Aufarbeitung wurde der Ansatz mit NaOH auf pH 7 eingestellt und 5 d gegen dest. Wasser dialysiert (Dialyseschläuche erhältlich beispielsweise bei Fa. Sigma, Deisenhofen, unter der Bestellnummer Sigma D 9652) und anschließend gefriertrocknet. Der Einbau des Triazinylderivates wurde anhand des IR-Spektrums (KBr-Pressling) nachgewiesen. Es entstand aus dem löslichen PAA ein unlösliches Polymer.

Beispiel 18

Darstellung eines mit Cyclodextrin modifizierten Polyvinylalkohols durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin mit Polyvinylalkohol

Die Umsetzung erfolgte wie in Beispiel 17 beschrieben, jedoch mit Polyvinylalkohol (erhältlich beispielsweise bei der Firma Wacker-Chemie, München unter der Bezeichnung Wacker V03/180) als löslichem Polymer. Der pH-Wert lag am Ende der Reaktion bei pH 7,7. Es wurde ein lösliches Polymer erhalten. Durch ^{13}C -NMR wurde der Einbau des Triazinyl-Derivates nachgewiesen.

Beispiel 19

Darstellung einer mit Cyclodextrin modifizierten Stärke durch Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin mit Stärke

5 g Stärke (erhältlich beispielsweise bei der Fa. Merck unter der Artikelnummer Merck 1252.0250) wurden bei 98°C in Wasser gelöst und abgekühlt. Bei 40°C erfolgte die Zugabe von 0,1 g Na_2CO_3 und 1,7 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2. Innerhalb von 45 min. wurde auf 98°C erhitzt. Die Lösung wurde anschließend mit 0,3 g Na_2CO_3 versetzt und 1 h bei 98°C gehalten.

Es entstand ein Feststoff von gummiartiger Konsistenz. Nach Zugabe von 25 ml Wasser und Abkühlung auf Raumtemperatur erhielt man gummiartige Krümel, die abgetrennt und 5 d gegen dest. Wasser dialysiert wurden (Sigma D 9652). Der Einbau des Triazinderivates konnte durch ein IR Spektrum nachgewiesen werden. Das erhaltene Produkt war ein in Wasser unlösliches Polymer.

Beispiel 20

Herstellung einer mit Cyclodextrin modifizierten Cellulose

5 1,7 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2 wurden in 25 g Wasser gegeben, die Lösung wurde mit 0,1 g Na_2CO_3 versetzt und bei 40°C kurz gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von 5 g Cellulose (erhältlich beispielsweise bei der Fa. Fluka unter der Bestellnummer 22183). Innerhalb von 45 min wurde die Lösung auf 98°C erhitzt, wobei nach 15 min bzw. 30 min jeweils 0,5 g Natriumchlorid hinzugefügt wurden. Bei 98°C erfolgte die Zugabe von 0,3 g Na_2CO_3 . Die Lösung wurde 1 h bei 98°C gehalten.
 10 Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die modifizierte Cellulose abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Die Cellulose wurde anschließend 5d gegen dest. Wasser dialysiert (Sigma D 9652). Der Einbau des Triazinylderivates wurde anhand des IR-Spektrums nachgewiesen werden. Als Vergleich diente eine 2 h in kochendem Wasser behandelte Cellulose, sowie eine wie oben beschrieben jedoch ohne Zugabe des Triazinyl-Derivates behandelte Cellulose.

Beispiel 21

Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 mit Baumwolle

20 Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrine lassen sich wie im folgenden beschrieben leicht mit Soda bei 90–98°C analog gängigen Färbetechniken von Monochlortriazin-Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle aufbringen. Die Baumwolle (Style 407 und 467) wurde bezogen von Testfabrics, Inc. (P.O. Box 420/200, Blackford Avenue, Middlesex, N.J. 08846-0420, USA).

25 20 g Baumwolle wurden in eine Lösung von 8 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2 und 0,5 g Soda in 100 ml Wasser getaucht und innerhalb von 45 min. auf 98°C erhitzt. Dabei gab man nach jeweils 15 min. jeweils 2,5 g Natriumchlorid zur Lösung. Bei 98°C erfolgte eine weitere Zugabe von 1,5 g Soda. Es wurde 1 h bei dieser Temperatur fixiert. Der Stoff wurde aus dem Bad genommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Durch Messung des Ausbleichens einer alkalischen Phenolphthaleinlösung wurde nachgewiesen, daß Cyclodextrin auf der Baumwolle kovalent gebunden war.

30 Cyclodextrin entfärbt alkalische Phenolphthaleinlösung (siehe z. B. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1992). Die Beschichtung der Baumwolle mit Cyclodextrin kann folglich über das Ausbleichen einer alkalischen Phenolphthaleinlösung (Lösung in 1 N NaOH) bestimmt werden. Die Quantifizierung erfolgte durch einen DC-Scanner bei 572 nm in Reflexionsstellung (Gerät: Desaga, Chromatogramm- Densitometer CD 50), nachdem der Farbstoff in unterschiedlichen Konzentrationen auf die behandelte Baumwolle aufgebracht worden war. Als Vergleich
 35 diente jeweils die unbehandelte Baumwolle, sowie Baumwolle, die analog der oben beschriebenen Prozedur behandelt worden war, jedoch mit β -Cyclodextrin an Stelle des Triazinyl-Derivates.

Beispiel 22

Umsetzung von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 mit Filterpapier

40 Mehrere Filterpapiere (30 × 10 cm) wurden mit einer Lösung von 2,6 g Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} 0,4 (40% Asche) hergestellt analog Beispiel 2 und 0,63 g Natriumcarbonat in 50 ml Wasser getränkt und bei 80°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet. Danach wurden die Papiere 3 mal mit 1,5 l Wasser jeweils 3 h gewaschen. Als Vergleich wurde ein weiteres Filterpapier mit der o.g. Lösung ohne Triazinderivat getränkt und
 45 identisch behandelt.

Das mit dem Cyclodextrinderivat beschichtete Papier war wesentlich glatter und fester als das unbehandelte. Die behandelten Papiere entfärbten alkalische Phenolphthaleinlösung wesentlich stärker als die unbehandelten. Das an der Oberfläche gebundene Cyclodextrinderivat war also noch in der Lage, Phenolphthalein zu komplexieren.
 50

Beispiel 23

Lagerstabilität von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} = 0,4

55 5 g des Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} = 0,4 (Beispiel 2) wurden in 50 ml 0,25 M Phosphatpuffer mit unterschiedlichen pH-Werten, in dest. Wasser sowie in dest. Wasser, das mit 2N HCL bzw. 2N NaOH auf pH = 1 bzw. pH = 14 gestellt worden war, gelöst. Über 46 Tage wurde der pH-Wert der Lösungen und der DS_{Cl} -Wert des Cyclodextrinderivates bestimmt.

Ergebnis

In gepufferten Lösungen um pH = 8 ist das 2-Chlor-4-hydroxy-1,3,5-triazinyl- β -Cyclodextrin (Natrium-Salz) besonders stabil.
 65

Tabelle 1

pH-Werte

Zeit [d]	Wasser	Wasser pH=1	Wasser pH=14	Puffer pH=5	Puffer pH=6	Puffer pH=7	Puffer pH=8,5
0	pH=7	pH=1	pH=14	pH=5,2	pH=6,2	pH=7,1	pH=8,5
3	pH=3,6			pH=4,6	pH=6,2	pH=7,2	pH=8,3
4	pH=2,88			pH=4,4	pH=6,2	pH=7,18	pH=8
5	pH=-0,24	pH=1		pH=4,3	pH=6,19	pH=7,16	pH=7,6
10	pH=-0,27			pH=1,5	pH=6,1	pH=7,12	pH=7,6
17	pH=-0,26		pH=14	pH=1,2	pH=5,97	pH=7,04	pH=7,5
26				pH=1,4	pH=5,9	pH=7	pH=7,3
46	pH=-0,35			pH=1,2	pH=5,35	pH=6,66	pH=7

Tabelle 2

DS_{Cl}-Werte

Zeit [d]	Wasser	Wasser pH=1	Wasser pH=14	Puffer pH=5	Puffer pH=6	Puffer pH=7	Puffer pH=8,5
0	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
3	0,34						
5	0,21	0		0,4	0,4		
10	0,01			0,05			
17	0		0				0,37
26				0	0,3	0,33	
46							0,35

Beispiel 24

Dialyse von Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} = 0,4

2 g des Monochlortriazinyl- β -Cyclodextrin DS_{Cl} = 0,4 (Beispiel 2) wurden in 10 ml dest. Wasser gelöst und innerhalb von 3 Tagen 5mal gegen 10 l dest. Wasser, das zuvor mit 2N NaOH auf pH = 8,5 gestellt worden war, dialysiert. Der Salzgehalt sank daraufhin auf < 0,5% (g/g). Der DS_{Cl}-Wert lag nach der Dialyse bei DS_{Cl} = 0,35.

Beispiel 25

Bestimmung der Einbaurate des Triazin-Heterocyclus in β -Cyclodextrin bei der Herstellung von 2-Chlor-4-hydroxy-triazinyl- β -Cyclodextrin. (Na-Salz) DS_{Cl} 0,5 durch Umsetzung von β -Cyclodextrin mit dem Natrium-Salz von 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin

In einem 1-l-Rundkolben wurden 785 g des Natriums-Salzes von 2,4-Dichlor-6-hydroxy-1,3,5-triazin als 8%-Lösung in Wasser vorgelegt und unter Rühren auf 10°C abgekühlt. Zur gut gerührten Lösung wurde anschließend innerhalb von 1,5 h bei 10–15°C eine (gekühlte) Lösung von 135,76 g β -Cyclodextrin (Trockengewicht) und 13,4 g Natriumhydroxid in 130 g Wasser zugetropft. Dies ergab einen theoretischen DS_{Cl}-Wert von DS_{Cl} 0,4. Der pH-Wert lag während des Zutropfens bei pH = 10–13. Nach Zugabe der β -CD-Lösung wurde die Reaktionsmischung ohne Kühlung noch 4 h weitergerührt bis keine pH-Änderung mehr eintrat. Eine Probe dieser Reaktionsmischung wurde anschließend zur Bestimmung des DS_{Cl}-Wertes mit Diethylamin versetzt. Er

lag in diesem Versuch bei DS_{Cl} 0,35. Dies entspricht einem Einbau des Triazin-Heterocyclus in β -Cyclodextrin von 87,5%.

Analog wurden weitere Versuche zur Bestimmung der Einbauraten bei Derivaten mit unterschiedlichen theoretischen DS_{Cl} -Werten durchgeführt. Über die Ergebnisse gibt folgende Tabelle 3 Auskunft.

Tabelle 3

DS_{Cl} (Theorie)	DS_{Cl} (Produkt)	Einbau [%]
0.4	0.35	87.50
0.6	0.49	81.67
0.8	0.64	80.00
1	0.77	77.00

Beispiel 26 (Vergleichsbeispiel)

Emulsionspolymerisation ohne MCT- β -CD

In einem Glasreaktor wurden 349 g vollentsalztes Wasser, 5,12 g 20%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Dihexylsulfosuccinat und 6 g 10%ige Essigsäure vorgelegt. Der pH-Wert der Vorlage wurde mit 10%iger Natronlauge auf 4,0 eingestellt. Unter Rühren wurden jeweils 41 g Styrol und Butylacrylat einemulgiert und auf 50°C aufgeheizt. In einem Dosierbehälter wurden 320 g Wasser, 55,6 g 30%iges Natriumlaurylpolyglycolsulfat, 81,9 g Acrylamid, 369 g Styrol und 369 g Butylacrylat voremulgiert. Der pH-Wert der Voremulsion wurde mit 10%iger Essigsäure auf pH 4,0 eingestellt. Anschließend begann man unter Rühren gleichzeitig mit dem Zudosieren von Lösungen von 12,9 g 40%igem tert.-Butylhydroperoxid in 159 g Wasser und 8,82 g Hydroxymethansulfinsäure in 163 g Wasser. Nach Reaktionsbeginn wurde die Voremulsion über 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach beendeter Voremulsionsverlauf dosierte man das Initiatorsystem noch so lange weiter bis der Festgehalt der Dispersion nicht mehr anstieg. Anschließend wurde gekühlt. Zur vollständigen Auspolymerisation wurden nun 5,3 ml 10%ige wäßrige tert.-Butylhydroperoxidlösung und 4,3 ml 10%ige wäßrige Hydroxymethansulfinsäurelösung zugegeben.

Es resultierte ein Styrol-Butylacrylat-Copolymerisat mit einem Styrol-Gehalt von 48,5% (w/w), einem Butylacrylat-Gehalt von 48,5% (w/w) und 3% Acrylamid. Die Dispersion enthielt keinen Grobanteil, und hatte einen Festgehalt von 49% (w/w), einen pH-Wert von 3,5 und eine mittlere Teilchengröße von 210 nm.

Beispiel 27

Emulsionspolymerisation in Gegenwart von MCT- β -CD

In einem Glasreaktor wurden 349 g vollentsalztes Wasser, 5,12 g 20%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Dihexylsulfosuccinat und 6 g 10%ige Essigsäure und 30 g MCT- β -CD (0,4) in 30 ml Wasser vorgelegt. Der pH-Wert der Vorlage wurde mit 10%iger Natronlauge auf 4,0 eingestellt. Unter Rühren wurden jeweils 41 g Styrol und Butylacrylat einemulgiert und auf 50°C aufgeheizt. In einem Dosierbehälter wurden 320 g Wasser, 55,6 g 30%iges Natriumlaurylpolyglycolsulfat, 81,9 g Acrylamid, 369 g Styrol und 369 g Butylacrylat voremulgiert. Der pH-Wert der Voremulsion wurde mit 10%iger Essigsäure auf pH 4,0 eingestellt. Anschließend begann man unter Rühren gleichzeitig mit dem Zudosieren von Lösungen von 12,9 g 40%igem tert.-Butylhydroperoxid in 159 g Wasser und 8,82 g Hydroxymethansulfinsäure in 163 g Wasser. Nach Reaktionsbeginn wurde die Voremulsion über 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Durch gleichzeitige Dosierung von Natronlauge wurde der pH des Reaktionsgemisches bei pH = 4,0 gehalten. Nach beendeter Voremulsionsverlauf dosierte man das Initiatorsystem noch so lange weiter bis der Festgehalt der Dispersion nicht mehr anstieg. Der pH-Wert wurde dabei weiterhin bei pH = 4 gehalten. Anschließend wurde gekühlt. Zur vollständigen Auspolymerisation wurden nun 5,3 ml 10%ige wäßrige tert.-Butylhydroperoxidlösung und 4,3 ml 10%ige wäßrige Hydroxymethansulfinsäurelösung zugegeben.

Es resultierte ein Styrol-Butylacrylat-Copolymerisat mit einem Styrol-Gehalt von 48,5% (w/w), einem Butylacrylat-Gehalt von 48,5% (w/w) und 3% Acrylamid. Die Dispersion enthielt keinen Grobanteil, und hatte einen Festgehalt von 48,1% (w/w), einen pH-Wert von 4,0 und eine mittlere Teilchengröße von 220 nm.

Beispiel 28

Emulsionspolymerisation in Gegenwart von MCT- β -CD

In einem Glasreaktor wurden 349 g vollentsalztes Wasser, 5,12 g 20%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Dihexylsulfosuccinat und 6 g 10%ige Essigsäure vorgelegt. Der pH-Wert der Vorlage wurde mit 10%iger Natronlauge auf 4,0 eingestellt. Unter Rühren wurden jeweils 41 g Styrol und Butylacrylat einemulgiert und auf

50°C aufgeheizt. In einem Dosierbehälter wurden 320 g Wasser, 55,6 g 30%iges Natriumlaurylpolyglycolsulfat, 81,9 g Acrylamid, 369 g Styrol und 369 g Butylacrylat voremulgiert. Der pH-Wert der Voremulsion wurde mit 10%iger Essigsäure auf pH 4,0 eingestellt. Anschließend begann man unter Rühren gleichzeitig mit dem Zudosieren von Lösungen von 12,9 g 40%igem tert-Butylhydroperoxid in 159 g Wasser und 8,82 g Hydroxymethansulfinsäure in 163 g Wasser. Nach Reaktionsbeginn wurde die Voremulsion über 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nachdem 75% der Voremulsion eindosiert waren, begann man eine Lösung von 30 g MCT- β -CD (0,4) in 30 ml Wasser so zuzudosieren, daß die Dosierung von Voremulsion und MCT- β -CD (0,4) gleichzeitig abgeschlossen waren. Simultan wurde der pH des Reaktionsgemisches durch Zudosierung von 10 N Natronlauge bei pH = 4 gehalten. Nach beendetem Voremulsionsverlauf dosierte man das Initiatorsystem noch so lange weiter bis der Festgehalt der Dispersion nicht mehr anstieg. Der pH-Wert wurde dabei weiterhin bei pH = 4 gehalten. Anschließend wurde gekühlt. Zur vollständigen Auspolymerisation wurden nun 5,3 ml 10%ige wäßrige tert-Butylhydroperoxidlösung und 4,3 ml 10%ige wäßrige Hydroxymethansulfinsäurelösung zugegeben.

Es resultierte ein Styrol-Butylacrylat-Copolymerisat mit einem Styrol-Gehalt von 48,5% (w/w), einem Butylacrylat-Gehalt von 48,5% (w/w) und 3% Acrylamid. Die Dispersion enthielt keinen Grobanteil, und hatte einen Festgehalt von 48,8% (w/w), einen pH-Wert von 3,9 und eine mittlere Teilchengröße von 260 nm.

Beispiel 29

Emulsionspolymerisation in Gegenwart von MCT- β -CD

In einem Glasreaktor wurden 349 g vollentsalztes Wasser, 5,12 g 20%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Dihexylsulfosuccinat und 6 g 10%ige Essigsäure vorgelegt. Der pH-Wert der Vorlage wurde mit 10%iger Natronlauge auf 4,0 eingestellt. Unter Rühren wurden jeweils 41 g Styrol und Butylacrylat einmulgiert und auf 50°C aufgeheizt. In einem Dosierbehälter wurden 320 g Wasser, 55,6 g 30%iges Natriumlaurylpolyglycolsulfat, 81,9 g Acrylamid, 369 g Styrol und 369 g Butylacrylat voremulgiert. Der pH-Wert der Voremulsion wurde mit 10%iger Essigsäure auf pH 4,0 eingestellt. Anschließend begann man unter Rühren gleichzeitig mit dem Zudosieren von Lösungen von 12,9 g 40%igem tert-Butylhydroperoxid in 159 g Wasser und 8,82 g Hydroxymethansulfinsäure in 163 g Wasser. Nach Reaktionsbeginn wurde die Voremulsion über 4 Stunden gleichmäßig zudosiert. Nach beendetem Voremulsionsverlauf dosierte man das Initiatorsystem noch so lange weiter bis der Festgehalt der Dispersion nicht mehr anstieg. Danach wurde eine Lösung von 30 g MCT- β -CD (0,4) in 30 ml Wasser zudosiert und mit 5 N Natronlauge auf pH = 8 gestellt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten bei 80°C/pH = 8 gehalten, während weiterer 30 Minuten ließ man den pH auf pH = 4 fallen. Anschließend wurde abgekühlt. Zur vollständigen Auspolymerisation wurden nun 5,3 ml 10%ige wäßrige tert-Butylhydroperoxidlösung und 4,3 ml 10%ige wäßrige Hydroxymethansulfinsäurelösung zugegeben.

Es resultierte ein Styrol-Butylacrylat-Copolymerisat mit einem Styrol-Gehalt von 48,5% (w/w), einem Butylacrylat-Gehalt von 48,5% (w/w) und 3% Acrylamid. Die Dispersion enthielt keinen Grobanteil, und hatte einen Festgehalt von 49,5% (w/w), einen pH-Wert von 4,0 und eine mittlere Teilchengröße von 350 nm.

Tabelle 4

Zusammensetzung der Polymerdispersionen

Bei- spiel	Copolymer	Comono- mere	MCT- β - CD (0,4)	Tg [°C]	FG [%]	pH	Teilchen- größe nm
26	St/BA/AA	48,5/48,5/3	—	20	49,0	3,5	210
27	"	"	30 g	20	48,1	4,0	220
28	"	"	30 g	15	48,8	3,9	260
29	"	"	30 g	10	49,5	4,0	350

Beispiel 30

Herstellung von mit Cyclodextrin modifiziertem Nylon

10 g Nylon 6/6 (Fa. Fluka, CH-9471 Buchs, Best.-Nr. 74712) wurden fein gemahlen, in 40 ml Dimethylformamid suspendiert. Nach Zugabe von 1,0 g Natriumcarbonat und 5 g MCT- β -CD (0,4), gelöst in 10 ml DMF wurde auf 80°C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Zur Aufarbeitung wird das Nylon-Granulat abfiltriert, in Wasser suspendiert und filtriert. Der Einbau des Triazinderivates wurde durch 13-C-NMR nachgewiesen.

Beispiel 31

Herstellung von mit Cyclodextrin modifiziertem Polyvinylalkohol

10 g Polyvinylalkohol (Fa. Aldrich, Steinheim, Best.-Nr. 34, 158-4) wurden in 20 ml 10%iger Natronlauge suspendiert, 1 Stunde gerührt und abfiltriert. Das Harz wurde in eine 10%ige Lösung von MCT- β -CD (DS 0,4) in Wasser 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde abgekühlt und mit Wasser gespült.

Das so behandelte Polymer zeigte komplexierende Eigenschaften. Beispielsweise komplexiert 1 g des modifizierten Polyvinylalkohols 1,1 mg Hydrocortison aus einer wäßrigen Hydrocortisonlösung (Ausgangskonzentration 1,6 mg in 10 ml). Der als Ausgangsmaterial verwendete Polyvinylalkohol zeigte kein komplexierendes Verhalten.

Beispiel 32

Herstellung von mit Cyclodextrin modifiziertem Polyvinylalkohol

10 g Polyvinylalkohol (Fa. Aldrich, Steinheim, Best.-Nr. 34, 158-4) wurden in 20 ml 10%iger Natronlauge suspendiert, 1 Stunde gerührt und abfiltriert. Das Harz wurde in eine 10%ige Lösung von MCT- β -CD (DS 0,8) in Wasser 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Harz abfiltriert und im Trockenschrank bei 80°C fixiert. Abschließend wurde abgekühlt und mit Wasser gespült.

Das so behandelte Polymer zeigte komplexierende Eigenschaften. Beispielsweise komplexiert 1 g des modifizierten Polyvinylalkohols 0,7 mg Hydrocortison aus einer wäßrigen Hydrocortisonlösung (Ausgangskonzentration 1,6 mg in 10 ml). Der als Ausgangsmaterial verwendete Polyvinylalkohol zeigte kein komplexierendes Verhalten.

Beispiel 33

Herstellung von mit Cyclodextrin modifiziertem Polyvinylalkohol

10 g Polyvinylalkohol (Fa. Aldrich, Steinheim, Best.-Nr. 34, 158-4) wurden in 20 ml 10%iger Natronlauge suspendiert, 1 Stunde gerührt und abfiltriert. Das Harz wurde in eine 10%ige Lösung von MCT- β -CD (DS 0,4) in Wasser 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Harz abfiltriert und im Trockenschrank bei 80°C fixiert. Abschließend wurde abgekühlt und mit Wasser gespült.

Der mit MCT- β -CD (DS 0,4) modifizierte Polyvinylalkohol zeigte komplexierende Eigenschaften. Beispielsweise komplexiert 1 g des modifizierten Polyvinylalkohols 1,4 mg Hydrocortison aus einer wäßrigen Hydrocortison-Lösung (Ausgangskonzentration 1,6 mg in 10 ml). Der als Ausgangsmaterial verwendete Polyvinylalkohol zeigte kein komplexierendes Verhalten.

Beispiel 34

Herstellung von mit Cyclodextrin modifiziertem Polyethylenimin

20 g Polyethylenimin (50%ige wäßrige Lösung, Fa. Fluka, CH-9471 Buchs, Best.-Nr. 03880), 10 MCT- β -CD (0,4) und 2 g Natriumcarbonat wurden 4 Stunden auf 98°C erwärmt. Das Produkt hatte gelartige Konsistenz und entfärbte alkalische Phenolphthalein-Lösung, was die komplexierenden Eigenschaften des Produkts belegt (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1992).

Beispiel 35

Herstellung von mit Cyclodextrin modifiziertem Polymethacrylat

Zur Lösung von 40 g MCT- β -CD (0,4) in 60 ml Wasser wurden 10 ml 2-Hydroxyethylmethacrylat gelöst in 10 ml Wasser und 3,2 g Natriumhydroxid, gelöst in 10 ml Wasser, gleichzeitig bei 10 bis 20°C zugetropft (Dauer 1 Stunde). Die Lösung wurde dialysiert, wobei der pH mit einem Phosphatpuffer bei pH = 8 gehalten wurde.

In einem zylindrischen 1-l-Glasgefäß mit Impellerrührer und Heizmantel werden N₂-Schutzgas 405 ml n-Decan mit 4,05 g des Emulgiermittels "Gafac RM 510" der Fa. GAF (Deutschland) GmbH, 5020 Frechen, (komplexer Phosphorsäureester) versetzt und bei 70°C und einer Rührerdrehzahl von 750 Upm gerührt.

Die oben hergestellte Lösung wurde mit 23 g 5%iger (w/v) wäßriger Kaliumperoxodisulfatlösung versetzt. Diese Lösung gießt man unter Rühren in die n-Decanphase ein. Die entstandene Emulsion wird 2,5 h bei 75°C und 750 Upm gerührt, wobei sich perflörmiges Polymerisat bildet.

Die erhaltene Suspension kühlt man auf 25°C ab und der polymere Feststoff wird abfiltriert, mit 100 ml n-Decan, 150 ml Ethanol, zweimal mit je 150 ml Wasser und schließlich wieder mit 150 ml Ethanol gewaschen. Das Polymer wird 6 h bei 75°C im Vakuum getrocknet.

Man erhält 42 g (Ausbeute: 90%) Polymerisat in Form gleichmäßiger Perlen mit einer mittleren Teilchengröße von 25 μ m. Das Polymerisat weist in Wasser eine Quellung von 1,9 g/g sowie ein Gelbettvolumen von 4,0 ml/g auf.

Beispiel 36

Herstellung von mit Cyclodextrin modifiziertem Chitosan

10 g Chitosan (niedermolekular, Fa. Fluka, CH-9471 Buchs, Best.-Nr. 22741), 10 g MCT- β -CD (0,4) und 2 g

Natriumcarbonat wurden 4 Stunden auf 98°C erwärmt. Das Produkt hatte gelartige Konsistenz und entfärbte alkalische Phenolphthalein-Lösung, was die komplexierenden Eigenschaften des Produkts belegt (J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1992).

Beispiel 37

Emulsionspolymerisation mit MCT- β -CD

In einem Reaktor, der mit Rückflußkühler, Rührer, Zudosiermöglichkeiten, Stickstoffeinleitung, sowie Heiz- und Kühlmöglichkeiten versehen war, wurden 393 g entmineralisiertes Wasser, 6 g eines Nonylphenolpolyglykolethers (mit im Mittel 23 EO-Einheiten), 24 g eines C₁₅-Alkylsulfonates, 4,5 g Natriumvinylsulfonat, 50 g MCT- β -CD (DS 0,4), 4 g Acrylamid und 1,7 g Acrylsäure vorgelegt und der pH-Wert mit konzentrierter Ammoniaklösung auf 3,5 g eingestellt. In diese Lösung wurden 402 g Vinylacetat, 170 g Vinylaurat und 36 g 2-Ethylhexylacrylat einemulgiert. Es wurde auf 50°C aufgeheizt und mit der Dosierung einer 3,5%igen Ammoniumpersulfatlösung (10,5 g/h) und einer 2%igen Natriumformaldehydsulfoxylatlösung (10,5 g/h) begonnen. Nach Reaktionsbeginn wurden über einen Zeitraum von 4,5 Stunden ein Gemisch von 134 g 2-Ethylhexylacrylat, 101 g Methylmethacrylat, 15 g Hydroxyethylat und 2,5 g Acrylsäure (Dosierung 1) sowie eine Lösung von weiteren 6 g des Nonylphenolpolyglykolethers und 18 g N-Methyloacrylamid in 36 g entmineralisiertem Wasser kontinuierlich zudosiert. Die Dosierung der Ammoniumpersulfatlösung und der Natriumformaldehydsulfoxylatlösung wurde danach noch 2,5 Stunden lang fortgesetzt.

Nach dem Abkühlen erhielt man eine stabile Dispersion mit einem Festgehalt von 61,0%, einem K-Wert (nach Fikentscher, 1% in Tetrahydrofuran/Wasser 93 : 7 (V/V)) von 101, sowie einer Viskosität von 22 000 mPa·s (Brookfield, 20 UpM).

Beispiel 38 (Vergleichsbeispiel)

Emulsionspolymerisation ohne Einsatz des MCT- β -CD

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 37, wobei allerdings auf den Zusatz der 50 g MCT- β -CD (DS 0,4) verzichtet wurde.

Nach dem Abkühlen erhielt man eine stabile Dispersion mit einem Festgehalt von 60,5%, einem K-Wert (nach Fikentscher, 1% in Tetrahydrofuran/Wasser 93 : 7 (V/V)) von 111, sowie einer Viskosität von 19000 mPa·s (Brookfield, 20 UpM).

Beispiel 39

Die Versuchsdurchführung erfolgte, wie in Beispiel 38 mit der Änderung, daß nach 3,5 h Monomerdosierung zusätzlich über 1 Stunde 30 g MCT- β -CD (DS 0,4) gelöst in 70 g entmineralisiertem Wasser dosiert werden.

Nach dem Abkühlen erhielt man eine stabile Dispersion mit einem Festgehalt von 53%, einem K-Wert (nach Fikentscher, 1% in Tetrahydrofuran/Wasser 93 : 7 (V/V)) von 110, sowie einer Viskosität von 15000 mPa·s (Brookfield, 20 UpM).

Die Anwendungstechnische Prüfung der Dispersionen aus den Beispielen 37 bis 39 als Kontaktklebstoff erfolgte wie folgt:

Anwendungstechnische Prüfung der Dispersion aus den Beispielen 37—39 als Kontaktklebstoff erfolgte wie folgt:

Schälstandfestigkeit (bei 23°C und 50% relative Feuchtigkeit)

Die beispieलगemäßen wäßrigen Kontaktklebstoffe und die Dispersionen der Vergleichsbeispiele wurden auf 20 × 2 cm² große Buchenstäbchen in einer Schichtdicke von 100 µm naß, entsprechend 75 g/m² trocken, aufgetragen und 45 Minuten unter Normklima (23°C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) getrocknet. Anschließend wurde ein PVC-Streifen mit einer Fläche von 15,5 × 2 cm² so auf das Buchenstäbchen aufgelegt, daß die Klebstoffbeschichtungen miteinander in Kontakt gerieten und nun mit einer 3,5 kg schweren Stahlwalze durch fünfmaliges Hin- und Herrollen angepreßt. Das Aufkleben erfolgte so, daß das freie Ende des PVC-Streifens an einer Querseite des Buchenstäbchen überstand. Man befestigte sofort ein Gewicht von 300 g am freien Ende des PVC-Streifens und fixierte das Buchenstäbchen mit dem PVC-Streifen auf der Unterseite auf eine Weise, daß sich zwischen verklebtem und freiem Ende des PVC-Streifens ein Winkel von 90° einstellte. Die Befestigung des Gewichtes war so ausgebildet, daß die Kraft gleichmäßig über die gesamte Breite des PVC-Streifens wirkte. Man stellte die Zeit fest, in der der PVC-Streifen unter der konstanten Belastung von 300 g auf einer Strecke von 10 cm abschälte. Dazu wurde nach einer Prüfzeit von einem, drei und sieben Tagen die geschälte Strecke ausgemessen und der Quotient aus Prüfzeit in Minuten und Schälstrecke in Zentimetern gebildet. In Tabelle 7 sind die Meßwerte der Schälstandfestigkeiten nach einem, drei und sieben Tagen aufgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen.

Scherstandfestigkeit (bei 23°C und 50% relative Feuchtigkeit)

Die beispieलगemäßen wäßrigen Kontaktklebstoffe und die Dispersionen der Vergleichsbeispiele wurden auf Buchenholz-Probekörpern mit Abmessungen von 7 × 2 × 0,5 cm in einer Schichtdicke von 100 µm naß

aufgebracht und 20 Minuten unter Normklima getrocknet. Anschließend wurden zwei Probekörper so zusammengelegt, daß die Klebstoffbeschichtungen miteinander in Kontakt gerieten und sich eine überlappte Klebefläche von 4 cm² ausbildete. Die so fixierten Probekörper wurden 10 Sekunden mit einem Druck von 0,2 N/mm² zusammengepreßt. Die auf diese Weise hergestellten Verklebungen wurden 24 Stunden unter Normklima gelagert. Anschließend wurden die Probekörper vertikal befestigt und im Winkel von 180° mit einem Gewicht von 2 kg belastet. Die bis zum Bruch der Klebverbindung verstrichene Zeit in Minuten wurde festgehalten. In Tabelle 6 sind die Meßwerte für die Scherstandfestigkeit aufgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen.

Wärmescherstandfestigkeit (als Funktion der Temperatur (T))

Die beispielegemäßen wäßrigen Kontaktklebstoffe und die Dispersionen der Vergleichsbeispiele wurden auf Buchenholz-Probekörpern mit Abmessungen von 7 × 2 × 0,5 cm in einer Schichtdicke von 100 µm aufgebracht und 20 Minuten unter Normklima getrocknet. Anschließend wurden zwei Probekörper so zusammengelegt, daß die Klebstoffbeschichtungen miteinander in Kontakt gerieten und sich eine überlappte Klebefläche von 4 cm² ausbildete. Die so fixierten Probekörper wurden 10 Sekunden mit einem Druck von 0,2 N/mm² zusammengepreßt. Die auf diese Weise hergestellten Verklebungen wurden 24 Stunden unter Normklima gelagert. Anschließend wurden die Probekörper vertikal in einem auf 50°C vorgewärmten Trockenschrank befestigt und im Winkel von 180° mit einem Gewicht von 2 kg belastet. Alle 60 Minuten wurde die Temperatur des Trockenschrankes um 25°C erhöht. Die beim Bruch der Klebverbindung herrschende Temperatur und die verstrichene Zeit in Minuten wurden festgehalten. In Tabelle 6 sind die Meßwerte für Wärmescherstandfestigkeit aufgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Einzelmessungen.

Reißfestigkeit (bei 23°C und 50% relative Feuchtigkeit)

Die beispielegemäßen wäßrigen Kontaktklebstoffe und die Dispersionen der Vergleichsbeispiele wurden auf Buchenholz-Probekörpern mit Abmessungen von 12,3 × 3 × 0,3 cm in einer Schichtdicke von 100 µm naß aufgebracht und 30 Minuten unter Normklima getrocknet. Anschließend wurden zwei Probekörper so zusammengelegt, daß die Klebstoffbeschichtungen miteinander in Kontakt gerieten und sich eine überlappte Klebefläche von 9 cm² ausbildete. Die so fixierten Probekörper wurden 10 Sekunden mit einem Druck von 0,8 N/mm² zusammengepreßt. Die Reißfestigkeit in N/mm² der auf diese Weise hergestellten Prüfkörper wurde sofort und nach dreitägiger Lagerung unter Normklima mittels einer Zugprüfmaschine (Materialprüfmaschine 1445 der Fa. Zwick) bei einer Geschwindigkeit von 50 mm/min. bestimmt. In Tabelle 5 sind die Meßwerte für die Reißfestigkeiten nach entsprechender Lagerung aufgeführt.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils sechs Einzelmessungen.

Schälfestigkeit (bei 23°C und 50% relative Feuchtigkeit)

Die beispielegemäßen wäßrigen Kontaktklebstoffe und die Dispersionen der Vergleichsbeispiele wurden auf 20 × 2 cm² große PVC-Streifen (DIN-PVC-Belag) und auf 15,5 × 2 cm² große Buchenstäbchen in einer Schichtdicke von 10 µm naß, entsprechend 75 g/m² trocken, aufgetragen und 45 Minuten unter Normklima (23°C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) getrocknet. Anschließend wurde der PVC-Streifen mit einer Fläche von 15,5 × 2 cm² so auf das Buchenstäbchen aufgelegt, daß die Klebstoffbeschichtungen miteinander in Kontakt gerieten und nun mit einer 3,5 kg schweren Stahlwalze durch fünfmaliges Hin- und Herrollen angepreßt. Die auf diese Weise hergestellten Prüfkörper wurden sofort oder nach 3-tägiger Lagerung unter Normklima in einer Zugprüfmaschine (Materialprüfmaschine 1445 da Fa. Zwick) eingespannt und durch Abziehen in einem Winkel von 90° mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min getrennt. Die Schälfestigkeit ist die dazu aufzuwendende Kraft in N/cm. In Tabelle 5 sind die Meßwerte für die Schälfestigkeit nach entsprechender Lagerung aufgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus drei Einzelmessungen.

Ergebnisse der Prüfungen

Die Dispersionen nach den Beispielen 37 u. 39 sowie die Vergleichsdispersion 33 wurden nach obigen Methoden geprüft. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5, 6 und 7 beschrieben.

Tab. 5

Reiß- und Schälfestigkeitsprüfungen

Beispiel	Reißfestigkeit		Schälfestigkeit	
	Holz/Holz (N/mm ²)	PVC/Holz (N/cm)	Raumtemperatur (Anfang)	Raumtemperatur (3 d)
37	> 8000	2,18	8,35	18,30
39	> 8000	2,75	6,00	13,60
38	> 8000	2,20	10,10	13,10

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tab. 6

Scherstand- und Schälstandfestigkeitsprüfungen

Beispiel	Scherstandfestigkeit		Schälstandfestigkeit	
	Holz/Holz	Normklima	PVC/Holz (min/cm)	Raumtemperatur
		(min)	(T)	(T/min)
37	> 8000		50/50	2120
39	> 8000		75/14	6315
38	> 8000		50/48	1133

Tabelle 7

Zeitliche Entwicklung der Schälstandfestigkeit

Beispiel	Schälstandfestigkeit		3 Tage		7 Tage	
	1 Tag	min/cm	cm	min/cm	cm	min/cm
37	1,1	1275	2,1	1866	4,3	2120
39	1,1	1600	1,6	3005	1,7	6315
38	5,2	277	6,5	665	8,9	1133

Beispiel 40

In eine Druckapparatur mit Rührer, Mantelheizung und Dosierpumpen wird eine wäßrige Lösung, bestehend aus folgenden Bestandteilen eingegeben:

10700 g Wasser, 142 g Natriumacetat $\times 3 \text{ H}_2\text{O}$, 1760 g einer 20-gew.-%igen wäßrigen Lösung von mit 30 Mol Ethylenoxid oxethyliertem Nonylphenyl, 13700 g einer 5gew.-%igen wäßrigen Hydroxyethylcelluloselösung (HEC-Lösung) (Viskosität der 2gew.-%igen wäßrigen Lösung 300 mPa·s), 572 g einer 30gew.-%igen wäßrigen Natriumvinylsulfonatlösung, 3,0 g einer 10gew.-%igen wäßrigen Eisenammoniumsulfatlösung und 150 g MCT- β -CD. Der pH-Wert der Lösung wird mit 10gew.-%iger Essigsäure auf 4 eingestellt.

Die Apparatur wird von Luftsauerstoff befreit und es wird Ethylen in die Apparatur gedrückt. Bei 20 bar

Ethylendruck werden 5900 g Vinylacetat und 10% einer Reduktionsmittellösung aus 27,1 g Rongalit in 2 l Wasser eindosiert. Es wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und dabei der Ethylendruck auf 40 bar gesteigert. Nun werden 10% Initiatorlösung aus 27,1 g tert.-Butylhydroperoxid in 2000 g Wasser zudosiert bei einer Innentemperatur von 60°C und es wird zur Abführung der Reaktionswärme gekühlt, 24600 g Vinylacetat, die restlichen 90% der Reduktionsmittellösung und die restlichen 90% der Initiatorlösung werden anschließend zudosiert, wobei der Ethylendruck auf 40 bar gehalten wird. Danach wird eine Lösung aus 3432 g Natriumper-sulfat in 300 g Wasser zudosiert und die Innentemperatur auf 80°C erhöht und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Unter Rühren wird anschließend der Großteil des nicht umgesetzten Ethylens ausgegast und in einem Gasometer aufgefangen und es werden 2 l Wasser zugegeben. Dann werden unter Anlegen von Vakuum innerhalb von 2 h 2,6 l Wasser abdestilliert, wodurch der Restvinylacetatgehalt der Dispersion auf 0,05 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, reduziert wird. Durch Wiederholung des Trennverfahrens wird ein Restvinylacetat-gehalt von 0,012 Gew.-% erreicht.

Charakterisierung der resultierenden Copolymerisatdispersion

Feststoffgehalt (Gew.-%)	55
pH-Wert (Elektrodenmessung)	4,5
Viskosität (mPa·s)	1500
Mindestfilmbildungstemperatur (MFT) °C	< 0
K-Wert (Fikentscher)	80

Beispiel 41

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 40 mit der Änderung, daß 1 Stunde vor Ende der Vinylace-tatdosierung 150 g MCT-β-CD in 350 g Wasser zudosiert werden und dafür kein MCT-β-CD vorgelegt wird. Dispersionsdaten: Feststoffgehalt (Gew.-%) 53 sonst wie bei Beispiel 40.

Beispiel 42 (Vergleichsbeispiel)

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 40 nur ohne MCT-β-CD. Dispersionsdaten wie bei Beispiel 40 nur Viskosität (mPa·s) = 500.

Anwendungstechnische Prüfung der Beispiele 40 bis 42 als Bindemittel zur Herstellung von Innenfarben

Rahmenrezeptur der für vergleichende Prüfungen hergestellten hochgefüllten Dispersionsinnenfarben

Gew.-Teile

Wasser	3 110
Methylhydroxyethylcellulose (2%ige wäBr. Lsg. Visk. 3000 mPa·s)	60
Na-Salz einer Polyacrylsäure vom MG 2000 (30gew.-%ige wäBr. Lsg.)	35
Natriumpolyphosphat (10gew.-%ige wäBr. Lösung)	150
Natronlauge (10gew.-%ige Lösung)	20
Konservierungsmittel	15
Entschäumer	20
Talkum	600
Kaolin	400
Titandioxid	700
Calciumcarbonat (Teilchengröße 90 Gew.-% < 2 µm)	2 300
Calciumcarbonat (Teilchengröße 50 Gew.-% < 2 µm)	1 500
Kunststoffdispersion (55 Gew.-%ig)	1 090
Gesamtmenge Dispersionsfarbe	10 000

Herstellung von Dispersionsinnenfarben gemäß vorstehender Rahmenrezeptur

Die pulverförmige Methylhydroxyethylcellulose wird in das Wasser eingestreut und unter Rühren gelöst, dann werden die Lösungen der Na-Salze von Polyacrylsäure und Polyphosphorsäure und die 10gew.-%ige Natronlau-ge unter Rühren zugegeben. Der erhaltenen viskosen Lösung wird das Konservierungsmittel und der Entschäu-mer zugesetzt. Unter Rühren mittels eines Dissolvers werden zunächst bei einer Rührgeschwindigkeit von 2000 U/Min. Titandioxid und die Calciumcarbonattypen zugegeben. Es wird weiter 20 Min. bei 5000 U/Min. disper-giert, wobei die Temperatur der Pigment/Füllstoffpaste auf 60°C ansteigt. Man läßt sie auf 30°C abkühlen. Der pH-Wert beträgt 9,3.

Um die Parameter der beschriebenen Kunststoffcopolymerisatdispersionen zu untersuchen, werden jeweils 891 g der Pigment/Füllstoffpaste mit 109 g der jeweils zu prüfenden 55 gew.-%igen Kunststoffcopolymerisatdis-persion verrührt (3 Min. Lenardrührer bei 1500 U/Min). Nach einem Tag werden die so hergestellten Disper-sionsfarben mit einem 300-µm-Rakel auf Lenetafolie aufgezogen, die Anstriche nach 5 Tagen Trocknen bei 23°C und 50% rel. Luftfeuchtigkeit mit dem Gardnergerät abgeburstet und die Anzahl der Doppelbürstenstriche

(DBS) nach Gardner ermittelt, denen der Anstrich standhält. Dabei bedeuten zunehmende DBS-Zahlen zunehmende Anstrichqualität. Die Ergebnisse können der Tabelle 8 entnommen werden.

Tab. 8	Copolymerisat- dispersion aus Beispiel Nr.	Anzahl Doppel- bürstenstriche (DBS) nach Gard- ner, denen der Anstrich standhält	Ausreis- sen des Anstrichs	Wiederholung der Messungen nach Wärmebehandlung des Anstrichs (4 Std., 60°C)		DBS nach Gardner	Ausreißen des Anstrichs	
	40	2100	nicht			1800	nicht	5
	41	3120	nicht			3080	nicht	10
	42	1240	stark			1160	stark	15
								20
								25
								30
								35
								40
								45
								50
								55
								60

Anwendungsbeispiele zur Verwendung als Zusätze zu hydraulischen Bindemitteln

Anwendungstechnische Untersuchungen

Bei den Versuchen zur Ermittlung von Biegezug-, Druck- und Haftzugfestigkeiten wurde ein DIN-Mörtel nach DIN 1164 eingesetzt. Bei allen Versuchen wurde mit einem Kunststoff/Zement-Wert von $K/Z = 0,15$ ($K/Z = 0,15$ bedeutet 15 Gew.-% Dispersionspulver auf eingesetzte Zementmenge) gearbeitet.

Rezeptur des DIN-Mörtel nach DIN-1164

Portlandzement PZ-35F	900 g
Normsand (= 2 Beutel)	2700 g
Silicon-Entschäumer S-860 (Fa. Wacker-Chemie)	7,2 g
Wasser	225 g
Dispersion aus den Beispielen 27 – 29	250 g

Die pulverförmigen Rezepturbestandteile werden zu einem Trockenmörtel vermischt. Der Trockenmörtel wurde zuerst mit Wasser (50% der Menge) angeteigt, dann wurde die Dispersion eingerührt und mit dem restlichen Wasser auf den Wasser/Zement-Wert (W/Z) von 0,40 (Mörtel ohne Dispersionsfestanteil) eingestellt. Zur Herstellung des Vergleichsmörtels aus Dispersion des Beispiels 26 mußte der Wasser/Zement-Wert auf 0,45 erhöht werden, um einen verarbeitbaren Mörtel zu erhalten.

Die Prüfung der Rohmörteleigenschaften zeigt die stark wassereinsparende bzw. verflüssigende Wirkung der erfindungsgemäßen Dispersionen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9

Rohmörteldaten

Mörtel aus Dis- persion von Bei- spiel	K/Z	Luftgehalt %	Ausbreitmaß	
			ohne Rütteln [cm]	nach Rütteln [cm]
ohne Dispersion	0,45	3,7	10,0	13,0
Beispiel 26	0,45	4,2	10,0	16,5
27	0,40	3,7	12,5	18,0
28	0,40	4,3	15,0	21,0
29	0,40	4,0	13,0	19,0

Für die Prüfung von Biegezugfestigkeiten und Druckfestigkeit wurden Mörtelprismen mit den Maßen 160 × 40 × 40 mm³ nach DIN 1164 hergestellt. Die Ausschalung der Prüfkörper erfolgte nach 2 Tagen. Die Schalung wurde während dieser Zeit abgedeckt.

Die Ergebnisse der Biegezug- und Druckfestigkeitsprüfungen sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10

Festigkeiten nach 28 Tagen Lagerung im Naßklima (23°C, 50% relative Feuchte)

Beispiel	Biegezugfestigkeit (N/mm ²)	Druckfestigkeit (N/mm ²)
ohne Dispersion	7,88±0,35	47,2±2,2
26	8,92±0,24	89,8±1,0
27	11,95±0,54	46,0±1,0
28	13,60±0,37	48,1±1,1
29	12,97±0,86	49,5±1,3

Für die Prüfung der Haftzugfestigkeit wurden die Mörtel mit einer Traufel unter Verwendung einer Schablo-

ne in 4 mm Schichtstärke auf im Normklima (23°C, 50% relative Luftfeuchtigkeit) gelagerte Betonwegplatten (B 550, 40 x 40 cm²) aufgezogen. Die Platten wurden im Normklima gelagert. Einen Tag vor dem Prüftermin wurden pro Platte 6 Probekörper mit einem Kernbohrer ausgebohrt und darauf runde Abzugskrampe (Durchmesser 55 mm, Decke 10 mm) mit einem Zweikomponentenkleber aufgeklebt. Abgezogen wurde mit einem Abzugsgestät mit einem Laststeigerungsrate von 250 N/sec.

Die Ergebnisse der Haftzugfestigkeit sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Tabelle 11

Haftzugfestigkeiten nach 28 Tagen Lagerung im Normklima (23°C, 50% relative Feuchte)

Beispiel	Haftzugfestigkeit (N/mm ²)
ohne Dispersion	1,38 ± 0,11
26	1,81 ± 0,14
27	2,90 ± 0,16
28	3,45 ± 0,14
29	3,10 ± 0,15

Beispiel 43

In einem 16-l-Rührautoklaven 5200 g Wasser, 97 g des Natriumsalzes eines sulfatierten Nonylphenolpolyglykolethers mit ca. 25 Glykoleinheiten, 48 g eines Alkylsulfonats mit ca. 15 C-Atomen, 21 g Acrylamid, 70 g Acrylsäure und 250 g MCT-β-CD (DS 0,4) vorgelegt und 2160 g Vinylacetat sowie 840 g Vinylaurat einemulgiert. Es wurde auf 50°C aufgeheizt und bis 60 bar mit Ethylen gesättigt. Polymerisationsstart erfolgte durch gleichzeitige Dosierung von jeweils 80 ml/h an 10%iger Ammoniumpersulfatlösung und 5%iger Na-formaldehydsulfoxylatlösung und die Polymerisationsweiterführung durch gleichzeitig Dosierung von jeweils 40 ml/h der beiden Lösungen.

Nachdem der Start erfolgt war (erkenntlich an einem Druckanstieg von ca. 2 bar) wurden während 8 h eine Mischung von 2280 g Vinylacetat, 600 g Vinylaurat und 400 g 2-Hydroxyethylacrylat sowie eine Lösung von 285 g des obigen Nonylphenolpolyglykolethersulfats, 120 g Acrylsäure und 18 g konzentrierte Ammoniaklösung in 530 g Wasser zudosiert. Nach ca. 2 h war der Ethylenruck auf 60 bar gefallen und zur weiteren Aufrechterhaltung dieses Druckes mußte ständig Ethylen nachgedrückt werden.

Nach Dosierende von Monomergemisch und Emulgatorlösung wurde der Ethylenruck noch weitere 1,5 h und die Dosierung der Initiatorlösungen noch weitere 6 h aufrecht erhalten. Der Ethylenruck fiel dabei auf 25 bar.

Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine Dispersion mit 56,6% Feststoffgehalt, einer Viskosität von 450 mPa·s (Epprecht Rheometer, STV, CIII), einem K-Wert von 84 (nach Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58, (1932); gemessen in 1%iger Tetrahydrofuranlösung) und einem Ethylengehalt des Feststoffanteils von 32%.

Beispiel 44

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 43 beschrieben, aber ohne MCT-β-CD in der Vorlage, sondern mit Zusatz von 290 g MCT-β-CD (Ds 0,4) in einer 30%igen wäßrigen Lösung (Gew.-%) während 1 h als separate Dosierung mit Dosierstart nach 7 h Monomerdosierung.

Dispersionsdaten: 54,0% Feststoffgehalt, Viskosität 630 mPa·s, K-Wert: 91 und Ethylengehalt: 31%

Beispiel 45

Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Beispiel 43 beschrieben, aber ganz ohne MCT-β-CD. Dispersionsdaten: 56,7% Feststoffanteil, Viskosität 630 mPa·s, K-Wert: 94 und 30,5% Ethylengehalt.

Prüfmethoden für die Dispersionen gemäß Beispiel 43 bis 45

In der folgenden Meßwerttabelle werden Ergebnisse der Prüfungen von Wärmeschälstandfestigkeit, Oberflächchenklebrigkeit, Schälfestigkeit (Klebkraft) und Scherstandfestigkeit von mit den erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellten haftklebenden Beschichtungen angegeben. Mit dem Ausdruck "Klebestreifen" werden Streifen aus flexilem, folienartigen Trägermaterial beschichtet mit einem Film aus einer erfindungsgemäßen Dispersion verstanden.

Es kamen folgende Bestimmungsmethoden zur Anwendung:

a) Wärmeschälstandfestigkeit:

Ein 5 x 8 cm² großer Klebestreifen wurde mit einer Fläche von 5 x 5 cm² auf eine Kristallglasplatte aufgelegt und mit einer 2,2 kg schweren mit Silicongummi überzogenen Stahlwalze durch zweimaliges Hin- und Herrollen angepreßt. Das Aufkleben erfolgte so, daß das freie Ende des Klebestreifens an einer Längsseite der Glasplatte überstand. Man befestigte sofort ein Gewicht von 50 g am freien Ende des Klebestreifens und fixierte die Glasplatte mit dem aufgeklebten Klebestreifen auf der Unterseite in einem auf 50°C vorgewärmte Trockenschrank auf eine Weise, daß sich zwischen verklebtem und freiem Ende des Klebe-

streifens ein Winkel von 90°C einstellte. Die Befestigung des Gewichts war so ausgebildet, daß die Kraft gleichmäßig über die gesamte Breite des Klebestreifens wirkte. Man stellte die Zeit fest, in der der Klebestreifen bei 50°C unter der konstanten Belastung von 50 g auf einer Strecke von 1 cm abgeschält wurde. Dazu wurde nach einer angemessenen Prüfzeit die geschälte Strecke ausgemessen und der Quotient aus Prüfzeit in Minuten und Schälstrecke in Zentimeter gebildet. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen.

b) Oberflächenklebrigkeit:

Ein 20 cm langer und 2,5 cm breiter Klebestreifen (Trägermaterial: polymerweichmacherhaltiges PVC, 0,1 mm dick) wurde in Form einer "Schlaufe" senkrecht hängend mit der Klebstoffschicht nach außen in den oberen Backen einer Zugprüfmaschine eingespannt. Anschließend wurde die "Schlaufe" durch Zusammenfahren der beiden Backen der Zugprüfmaschine senkrecht mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/Minute auf eine waagrecht befestigte, sorgfältig gereinigte Glasplatte ohne Druckanwendung in einer Länge von etwa 3 cm aufgelegt. Danach erfolgte sofort mit gleicher Geschwindigkeit der Abzug des Klebestreifens von der Glasoberfläche. Die höchste für das Abziehen der "Schlaufe", benötigte Kraft wird als Maß für die Oberflächenklebrigkeit hergenommen.

Der angegebene Wert ist der Mittelwert aus fünf Einzelmessungen, wobei jedesmal ein frischer Klebestreifen und eine frische Glasoberfläche verwendet wurden.

c) Schälfestigkeit (Klebkraft):

Ein 20 cm langer und 2,5 cm breiter Klebestreifen wurde von einem Ende ausgehend in einer Länge von ca. 12 cm auf eine sorgfältig gereinigte Kristallplatte blasenfrei ausgelegt. Durch 5maliges Walzen (hin und her) mit einer 2,2 kg schweren mit Silicongummi überzogenen Stahlwalze wurde der Klebestreifen angedrückt. Nach 3minütiger bzw. 24stündiger Lagerung im Klimaraum bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit wurde der Klebestreifen mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/Minute im 180° Winkel über eine Länge von 5 cm abgezogen. Die dazu benötigte durchschnittliche Kraft wurde gemessen.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 5 Einzelmessungen.

Die geprüften Klebstoffdispersionen wurden für alle Messungen mit einem Rakel in einer solchen Dicke auf die Trägerfolien aufgezogen, daß nach dem Trocknen eine gleichmäßige Polymerisatschicht von 24 bis 26 g/m² zurückblieb.

Die Reinigung der bei den Untersuchungen benutzten Glasoberflächen erfolgte durch mechanisches Entfernen von sichtbaren Verschmutzungen mit Hilfe von Wasser und gegebenenfalls Reinigungsmitteln und anschließender Lagerung in einem Aceton-Bad. Vor der Benutzung der so gereinigten Testoberflächen wurden die Platten mindestens 48 Stunden im Normklima $23^\circ\text{C}/50\%$ rel. Luftfeuchtigkeit gelagert.

Tabelle 12

Prüfwerte von Dispersionsbeschichtungen ca. 25µm Trockenfilmstärke auf
100µm starken Weich-PVC-Folien

Dispersion Beispiel Nr.	Wärmeschälstand- festigkeit	Oberflächen- klebrigkeit (N/2,5 cm)	Schälfestigkeit (N/2,5 cm auf Glas mit einer Verklebungszeit von 8 Min.	24 Std.
43	8000	7,4	9,0	17,9
44	8500	6,8	9,5	10,4
45	8200	8,3	8,7	18,1

Patentansprüche

1. Polymere an die kovalent 0,1- bis 100 Gew.-% mindestens eines reaktiven Cyclodextrinderivats mit mindestens einem stickstoffhaltigen Heterozyklus gebunden ist.
2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,3 bis 25 Gew.-% mindestens eines Cyclodextrinderivats kovalent gebunden ist.
3. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 oder 2 als polymeren Werkstoff.
4. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 oder 2 für an sich bekannte Anwendungen von Polymeren.
5. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 oder 2 für an sich bekannte Anwendungen von Cyclodextrinen.

6. Verwendung von wäßrigen Polymerdispersionen gemäß Anspruch 1 oder 2 als Bindemittel in der Papierherstellung
7. Verwendung von wäßrigen Polymerdispersionen gemäß Anspruch 1 oder 2 als Bindemittel zur Herstellung von Wirkstoffe enthaltenden, bevorzugt durch Direktverpressung hergestellten Preßkörpern.
8. Verwendung von wäßrigen Polymerdispersionen gemäß Anspruch 1 oder 2 als Klebstoffe für Holz, Papier, Textilien.
9. Verwendung von wäßrigen Polymerdispersionen gemäß Anspruch 1 oder 2 als Bindemittel für Beschichtungen, Putze und Anstriche, insbesondere Anstrichfarben.
10. Verwendung von wäßrigen Polymerdispersionen gemäß Anspruch 1 oder 2 in der Bauindustrie, insbesondere als Zusätze zu hydraulischen Bindemitteln wie Zement und Gips.
11. Verwendung von wäßrigen Polymerdispersionen gemäß Anspruch 1 oder 2 in Beton, Bauklebern, Mörteln, Spachtelmassen und Verlauffmassen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: small text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)